Beiträge zur Absorption des Lichtes in festen und gasförmigen Körpern.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der naturwissenschaftlichen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Naturwissenschaftl.-Mathemat. Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Carl Küpferer

aus Villingen (Baden).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Paderborn.

Druck von Ferdinand Schöningh.

1912.

Dekan:
Geh. Hofrat Prof. Dr. Stickelberger.

Referent:
Geh. Rat Prof. Dr. F. Himstedt.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545318_0013

Inhalt.

Seite

§ 1. Einleitung 1

I. Theoretischer Teil.

§ 2. Deutung der Dämpfung in den verschiedenen Dispersionstheorien 4

§ 3. Berechnung der Zahl schwingender Teile in Dämpfen, Lösungen, leuchtenden Gasen 7

II. Absorptionsmessungen an festen Körpern.

§ 4. Herstellung der Farbstoffschichten und Messung ihrer Durchlässigkeit 14

§ 5. Reflexionsbeobachtungen 17

§ 6. Dickenmessung 22

§ 7. Berechnung von $\varkappa'$ und p . e/m 27

III. Absorptionsbeobachtungen an Dämpfen.

§ 8. Versuchsanordnung 36

§ 9. Gang der Messung 37

§ 10. Dampfdichtebestimmung 39

§ 11. Ergebnisse der Messungen und Beobachtungen 40

§ 12. Dissoziation und Bandenspektrum 48

§ 13. Dämpfungskonstante g' und p . e/m bei Dämpfen 50

§ 14. Über einheitliche und komplexe selektive Absorption . . . 54

§ 15. Zusammenfassung 56

§ 1.
Einleitung.

Über die Absorption des Lichtes in festen Körpern hat A. Pflüger eine sehr gute Zusammenstellung der Untersuchungen in Kaysers Handbuch der Spektroskopie Bd. III. gegeben. Daher möchte ich hier nur die Arbeiten erwähnen, die seither neu erschienen sind und die Absorption des Lichtes in festen Körpern und Gasen — soweit sie keinen elektrischen Kräften ausgesetzt sind — behandeln.

Bei den neueren Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in festen Körpern handelt es sich hauptsächlich um Beobachtungen über den Temperatureinfluß auf die Absorption, so bei R. A. Houston[1], der gleichzeitig auch genaue spektralphotometrische Messungen gibt, und T. Retschinsky[2]; beide beschäftigen sich mehr mit den Absorptionsstreifen; während J. Koenigsberger und K. Kilchling[3] auch genaue Messungen an dem kontinuierlichen Absorptionsgebiet von kristallisierten Substanzen und von Farbstoffschichten anstellten. C. Gibbs[4] kommt in einer ähnlichen Arbeit teilweise zu denselben Resultaten wie diese. (Mit Ausnahme von Beobachtungen an Uranglässern, die chemische Veränderungen zu zeigen scheinen.)

Die Methoden zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten $\varkappa'$ für feste Körper sind wesentlich zwei:

1. Für große $\varkappa'$ (> 1) ist die Methode von Jamin-Quinke mit Bestimmung von Hauptazimut und Haupt-

[1] Ann. d. Phys. **21.** p. 535. 1906.
[2] Ann. d. Ph. **27.** p. 100. 1908.
[3] Ann. d. Ph. **28.** p. 889. 1909 und **32.** p. 843. 1910.
[4] Phys. Rev. 1910 **4.** p. 463.

einfallswinkel am besten. Die direkte Bestimmung der Größe der Absorption ist für große $\varkappa'$ ungenau, weil man, um genügende Durchlässigkeit zu erhalten, so dünne Schichten nehmen muß, daß deren Dickenbestimmung inexakt wird. Das ist z. B. der Fall bei Metallen.

2. Für $\varkappa' < 1$ ist dagegen die Bestimmung nach Jamin-Quinke nicht genauer als die direkte Messung, wohl aber viel umständlicher. Sie wird sogar ungenauer, wen $\varkappa' < 0{,}2$ ist, weil sie dann durch sekundäre Ursachen, Oberflächenschichten, nicht vollkommen spiegelnde Oberflächen der Farbstoffschichten etc., zu sehr beeinflußt wird. Man erhält, wie G. Horn[1] gezeigt hat, wenn $\varkappa' < 0{,}01$ ist, sogar der Größenordnung und dem Gang nach falsche Werte. Die direkte Bestimmung ist für $\varkappa' \leqq 0{,}8$ vorzuziehen; man kann dann die Schichtdicken so groß wählen, daß sie sich ganz exakt bestimmen lassen. Das gilt z. B. für die meisten Farbstoffe; eine Dicke von $60-500\ \mu\mu$ ist bei den letzteren für die Absorptionsbestimmung am günstigsten. Diese Dicken lassen sich aber, wie aus der Übereinstimmung verschiedener Methoden[2] folgt, auf 1—2 Prozent, also genügend genau bestimmen.

Die wichtige Frage nach der Zahl der die Absorption verursachenden schwingenden Teile des Moleküls konnte früher nur aus Dispersionskurven beantwortet werden. J. Koenigsberger und K. Kilchling haben nun loc. cit. gezeigt, wie man auch aus Absorptionsmessungen die Größe $p \cdot \frac{e}{m}$ berechnen kann. Dies geht jedoch mit Sicherheit nur dann, wenn das Absorptionsmaximum genau bekannt ist. An den Farbstoffen lassen sich solche Berechnungen am besten anstellen, da bei ihnen am ehesten ein Maximum im sichtbaren Gebiet des Spektrums erwartet werden kann. Daher sind zu den von mir ausgeführten Absorptionsmessungen ausgewählt worden: Indigo-blau und Alizarin, das ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Bernthsen von der Bad. Anilin- und Sodafabrik verdanke,

[1] N. Jahrb. f. Mineral. Beil. Bd. **12.** p. 307. 1898.

[2] vergl. § 6 dieser Arbeit!

und Dianilido-anthrachinon, welches mir Herr Prof. Gattermann gütigst zur Verfügung stellte.

An Dämpfen sind, abgesehen von Brom und Jod, nur wenige Absorptionsuntersuchungen bisher angestellt worden. Gernez[1] berichtet über einige qualitative Beobachtungen an den Dämpfen von Alizarin, Selen, Schwefel etc. Ebenso macht H. W. Vogel[2] verschiedentlich angenäherte Angaben über die Lage der Absorptionsgebiete von Indigo, Alizarin etc., Liveing und Dewar, sowie Lockyer[3] über Metalldämpfe. Photometrische Messungen an Absorptionsspektren von Dämpfen liegen hingegen bis jetzt noch keine vor.

In allen bisher genannten Arbeiten wurde stets das Hauptaugenmerk gerichtet auf die Auffindung und genauere Lagebestimmung einzelner Absorptionsstreifen, während das Vorhandensein von kontinuierlicher, selektiver Absorption nur nebenbei erwähnt wird. Die oben genannten Farbstoffe: Indigo, Alizarin und Dianilido-anthrachinon lassen sich im Vakuum leicht verdampfen und bei beliebig geringer Dichte untersuchen.

Wie Vorversuche ergaben, zeigen diese Substanzen ausschließlich kontinuierliche Absorption mit Maximum im sichtbaren Spektralgebiet. Daher lag der Gedanke nahe, ob sich nicht durch Anordnung der von J. Koenigsberger und K. Kilchling gegebenen Untersuchungsmethoden und Berechnnngen auf diese kontinuierliche Absorption der Dämpfe die Möglichkeit bietet, Beziehungen zwischen der Absorption des Lichtes in festen Körpern und in Dämpfen aufzustellen, insbesondere auch über das Wesen und die Größe der Dämpfung hierbei Aufschluß zu geben.

[1] C. R. **74.** p. 803 u. 1190. 1872.
[2] H. W. Vogel: Praktische Spektralanalyse.
[3] siehe Kaysers Handb. d. Spektr. III.

I.

Theoretischer Teil.

§ 2.

Deutung der Dämpfung in den verschiedenen Dispersionstheorien.

Man unterscheidet in der Hauptsache drei Arten von Dispersionstheorien, denen die Elektronentheorie zugrunde liegt: die von Helmholtz-Reiff-Drude, die von M. Planck und diejenige von H. A. Lorentz. Da sie sich alle auf den Grundannahmen der früheren elastischen Theorien von Sellmeier und Ketteler-Helmholtz aufbauen, so stimmen sie formell in ihren Ausgangs- und Endgleichungen überein. Der Unterschied liegt z. T. nur in einer verschiedenen Deutung der Dämpfung.

Die erstere erklärt die Dämpfung durch elektrische Leitung im Molekül, eine Ansicht, die kaum mehr haltbar ist; diejenige von M. Planck durch Strahlung. H. A. Lorentz[1] hat aber gezeigt, daß bei Kohlensäure- und Natriumdampf die Dämpfung der Eigenschwingung nicht durch Strahlung erfolgen kann, die eine viel zu kleine Dämpfung gegenüber der wirklich vorhandenen ergäbe. Ebenso haben J. Koenigsberger und K. Kilchling[2] dargelegt, daß die Deutung von Planck nicht hinreichend sein kann. Hingegen darf man vielleicht annehmen, daß für sehr tiefe Temperaturen und für sehr verdünnte Gase bei sehr hohen Temperaturen die Dämpfung in erheblicherem Maße durch Strahlung hervorgerufen werden kann.

[1] Versl. K. Akad. Wetensch. p. 609. 1905.
[2] Ann. d. Ph. **28.** 1909 und **32.** 1910.

Nun hat J. Becquerel[1] den Satz aufgestellt, daß die Dämpfung der Elektronenschwingung proportional der Quadratwurzel aus den absoluten Temperaturen ist. Auch Lorentz und später J. Koenigsberger und K. Kilchling[2] finden dieses Gesetz bestätigt. Lorentz glaubte entsprechend der kinet. Gastheorie die Dämpfung durch Molekülstöße erklären zu können. Die eine Hauptgleichung seiner Theorie lautet:

$$m \frac{\delta^2 x}{\delta t^2} = - \left(\frac{4\pi^2}{\tau_m^2} \right) \cdot mx + eX' - \underline{C \cdot m \frac{\delta x}{\delta t}}$$

Als Dämpfungskonstante C setzt Lorentz die Größe $C = \frac{2}{\tau_1}$ ein. (τ_1 = mittlere Zeit zwischen zwei Molekülzusammenstößen.) Dann nimmt die obige Hauptgleichung die Form an:

$$(\xi = ex)$$

$$\frac{\delta^2 \xi}{\delta t^2} = - \frac{4\pi^2}{\tau_m^2} \xi + \frac{e^2}{m} X + \frac{4\pi e^2}{m} N\xi - \frac{2}{\tau_1} \frac{\delta \xi}{\delta t}.$$

Die Gleichung beruht auf der Annahme, daß die Dämpfung der Elektronenschwingung durch Molekülstöße erfolge.

Neuerdings hat J. Natanson[3] auf Grund seiner Berechnungen der Beobachtungen von Abbot und Fowles über die Absorption der Luft gezeigt, daß nach Lorentz die Dämpfung etwa 20mal größer sein müßte, als sie wirklich ist, die Lorentzsche Annahme der Molekülenstöße nicht den Tatsachen entspricht. Es wäre bei dieser Annahme auch unerklärlich, warum bei der „Absorption zweiter Art", wie J. Koenigsberger[4] die scharfen Absorptionsstreifen z. B. von Didym etc. bezeichnet, die Absorptionsgebiete soviel schmäler und schärfer, die Dämpfung also bedeutend geringer ist als bei der „Absorption erster Art". Versuche an den Dämpfen von Anilinfarbstoffen,

[1] Le Radium. T. IV. Nr. 9. 1907.
[2] loc. cit.
[3] Bull. Ac. Sc. Cracovie. p. 937. Dez. 1909.
[4] Ann. d. Phys. **28.** p. 890. 1909.

über die im III. Teil dieser Arbeit berichtet wird, legen unzweifelhaft dar, daß die Annahme von Lorentz aufgegeben werden muß, und die Dämpfung vielmehr als ein innermolekularer Vorgang anzusehen ist, worauf ja schon der bekannte Anteil der Atome von Gasen an deren spezifischer Wärme (C_p/C_v) hinweist.

Die Dämpfung muß also innermolekular gedacht werden; das bietet keine besondere Schwierigkeit. Statt der von außen kommenden Stöße ist es die innermolekulare Wärmebewegung, die geordnete Schwingungen der Elektronen und Jonen in ungeordnete verwandelt. Man braucht hierbei nicht nur an direkten Stoß der benachbarten Elektronen oder Atome an das schwingende Elektron zu denken. Man erhält schon z. B. bei einem Pendel eine Dämpfung, wenn der Aufhängepunkt eine unregelmäßige, ungleichförmige Bewegung ausführt, hier, wenn der positive Kern und die andern Elektronen, welche die Ruhelage des schwingenden Elektrons bestimmen, eine ungeordnete Bewegung oder Wärmebewegung besitzen. Letzteres ist durch die Messungen der spezifischen Wärme sichergestellt. Diese Dämpfung wird um so stärker, je größer der Energieinhalt der Wärmebewegung ist oder je häufiger die innermolekularen Stöße sind. Letztere aber sind auch in der Auffassung der kinetischen Gastheorie $\sqrt{T}$ proportional. Nach der Quantentheorie hätte man eine raschere Zunahme der Dämpfung mit der Temperatur, als $\sqrt{T}$ entspricht, die aber für nicht zu kurze Wärmeschwingungen der benachbarten Elektronen und Jonen und für höhere Temperaturen in $\sqrt{T}$ übergeht. Die Größenordnung der Dämpfungskonstanten[1] ist nicht nur für Farbstoffe mit einem schwingenden Elektron, sondern auch für anorganische Salze, bei denen auf 500 und mehr Moleküle erst ein schwingendes Elektron kommt, die gleiche. g' liegt zwischen 10^{-5} und 10^{-6} bei 18°. Das weist wohl auf dieselbe Ursache der Dämpfung in allen Molekülen hin.

[1] siehe Koenigsberger u. Kilchling loc. cit. und die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

Man müßte also nunmehr der Dämpfungskonstanten C der Lorentzschen Hauptgleichung eine andere Form geben, etwa:

$$C = f(U_0)\sqrt{T}$$

und zwar sei U_0 eine Größe, die von der innern Konfiguration des Moleküls abhängig ist.

Die Endformeln, die sich aus der obigen Hauptgleichung nach Lorentz ergeben:

$$n^2 - \varkappa'^2 - 1 = \sum \frac{g \cdot \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda'^2_m)}{(\lambda^2 - \lambda'^2_m)^2 + g'^2 \lambda^2}$$

$$2n\varkappa' = \sum \frac{g \cdot g' \cdot \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda'^2_m)^2 + g'^2 \lambda^2}$$

bleiben in der Form dieselben; nur ist

$$g' = \frac{g_0'}{1 - g_0}$$

$$g_0 = \frac{e^2 N \cdot \lambda'^2_m}{3 \cdot \pi \cdot m \cdot c^2} \qquad g'_0 = \frac{\lambda'^2_m \cdot [f(U_0)\sqrt{T}]}{2\pi \cdot c}$$

zu setzen.

§ 3.

Berechnung der Zahl schwingender Teile in Dämpfen, Lösungen, leuchtenden Gasen.

Die Dispersion und Absorption der elektromagnetischen Strahlung in einer Substanz bestimmt nach den obenerwähnten Dispersionstheorien und Formeln die Zahl der schwingenden und auch, wie man annehmen muß, der leuchtenden Teile. Da die Ermittlung von Dispersionskurven, die über ein möglichst großes Gebiet sehr genau bekannt sein müssen zur Berechnung von $p \cdot \frac{e}{m}$, sehr schwierig ist, so haben erstmals J. Koenigsberger und K. Kilchling[1] den Weg gezeigt, dieses $p \cdot \frac{e}{m}$ nicht nur aus Dispersionskurven, sondern auch aus den viel leichter zu erhaltenden Absorptionskurven zu berechnen. Für Beobachtungen an festen Körpern, für $\varkappa'$ die im Maximum immer noch größer als 0,01 sich ergeben, lassen sich diese Be-

[1] loc. cit. **28.** p. 912.

rechnungen verhältnismäßig gut anstellen. Sollen sie aber ausgedehnt werden auf die Fälle $\varkappa'_{max} < 0{,}01$, was bei Dämpfen und Flüssigkeiten stattfindet, ebenso auch, wenn die Gebiete selektiver Absorption sehr schmal sind, so versagt die obenerwähnte Methode der Berechnung von $p \cdot \frac{e}{m}$. Beispiele der letzterwähnten Art sind: alle Emissions- bezw. Absorptionslinien, -banden, -streifen in Gasen, Dämpfen, die Absorptionsstreifen in den Didymverbindungen, Kaliumpermanganat, in Blutfarbstoffen etc.

Für diese Fälle ist nun im folgenden eine Erweiterung der Koenigsbergerschen Berechnung von $p \cdot \frac{e}{m}$ gegeben:

$\varkappa'$ sei im Maximum $< 0{,}01$.

Es ist:

$$\text{(I.)} \qquad \varkappa'^2 = \frac{\sqrt{(\alpha^2+\beta^2-\alpha)^2+\beta^2} - (\alpha^2+\beta^2-\alpha)}{2(\alpha^2+\beta^2)}$$

$$\alpha = \frac{\lambda'^2_m}{g \cdot \lambda^2} - \frac{1}{g} \qquad \beta = \left(\frac{g'}{g}\right) \cdot \frac{1}{\lambda}$$

Dies gilt für jedes beliebige λ; setze ich daher $\lambda = \lambda'_m$ ein, so wird $\alpha = 0$,

$$\varkappa'^2_m = \frac{\sqrt{\beta'^4_m + \beta'^2_m} - \beta'^2_m}{2\beta'^2_m} = \tfrac{1}{2}\left\{\sqrt{1 + \frac{1}{\beta'^2_m}} - 1\right\}$$

$$(2\varkappa'^2_m + 1)^2 - 1 = \frac{1}{\beta'^2_m} = \frac{g^2 \lambda'^2_m}{g'^2} = \left(\frac{g}{g'}\right)^2 \cdot \lambda'^2_m$$

$$4\varkappa'^4_m + 4\varkappa'^2_m = \frac{1}{\beta'^2_m} = \left(\frac{g}{g'}\right)^2 \cdot \lambda'^2_m.$$

Da $\varkappa'_m$ sehr klein ist ($< 0{,}01$), so darf $4\varkappa'^4_m = 0$ gesetzt werden;

$$\text{(II.)} \qquad 2\varkappa'_m = \frac{1}{\beta'_m} = \left(\frac{g}{g'}\right) \cdot \lambda'_m.$$

Wenn dies $\varkappa'_m$ für das bekannte λ'_m gemessen ist, kann von den bei den Größen α und β, die in die weitere Rechnung eingehen, der Wert von β für jede Wellenlänge λ aus Gleich. (I.) stets angegeben werden; denn es ist

$$\beta = \left(\frac{g'}{g}\right) \cdot \frac{1}{\lambda} \text{ und } \left(\frac{g'}{g}\right)$$

ergibt sich aus Gleich. (II.). λ'_m muß also für den Ab-

sorptionsstreifen etc. bekannt sein. Im allgemeinen kann, wie loc. cit. auseinandergesetzt, λ'_m von der Wellenlänge maximaler Absorption verschieden sein; dann ist die Rechnung ziemlich schwierig, und auch die Beobachtungen müssen vollständiger sein. Es ist:

$$\lambda'_m = \frac{\lambda_m}{\sqrt{1 - g_0}}$$

gesetzt worden, wobei λ_m die Wellenlänge der ungedämpften Eigenschwingung ist. Da für $\varkappa'_m < 0{,}01$, wie aus dem Folgenden hervorgeht, auch notwendig g und somit erst recht $g_0 = \frac{g}{3+g}$ klein ist ($< 0{,}001$), so sind schon jedenfalls λ_m und λ'_m aus obiger Beziehung sehr nahe einander gleich (auf weniger als 0,0002 ihres Wertes).

Z. B. für Indigo-blau-dampf ergibt sich:[1]

$$g = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$$
$$g_0 = 0{,}5 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{also } \underline{\lambda'_m} = \frac{\lambda_m}{\sqrt{1 - 0{,}5 \cdot 10^{-7}}} = \underline{\lambda_m}.$$

Noch viel näher aber rückt λ'_m an das Maximum der Absorption $\lambda_\varkappa$, das bei stärkerer Dämpfung von λ_m noch merklich verschieden ist; denn es gilt die Reihenfolge:

$$\lambda_m < \lambda_\varkappa < \lambda'_m$$

Die Unterschiede werden um so kleiner, je schwächer die Dämpfungen, so daß z. B. für Spektrallinien die Unterschiede zwischen $\lambda_\varkappa$ und $\lambda'_m < 0{,}001$ Å sind. Man hat also für solch kleine $\varkappa'$ nur das Maximum der Absorption $\lambda_\varkappa$ festzustellen und dieses $= \lambda'_m$ zu setzen.

Da $\varkappa'$ klein ist, folgt aus Gleichung (II.), daß die Werte für β stets sehr groß sind. Dann kann in Gleich. (I.) α gegen $\alpha^2 + \beta^2$ vernachlässigt werden[2], und man erhält:

[1] Vergl. §§ 11 u. 13.

[2] Man kann im allgemeinen nachher aus dem Wert für α ersehen, ob diese Vernachlässigung berechtigt war. In allen von mir berechneten Fällen traf das zu. Oder man benützt die aus den Schlußformeln pag. 9 für g und g' erhaltenen Werte zur Ermittlung von α und β, mit welchen man dann in Gleich. (III.) eingeht, wobei angenähert wieder das gleiche $\varkappa'$ herauskommen muß.

$$\varkappa'^2 = \frac{\sqrt{(\alpha^2+\beta^2)^2+\beta^2}-(\alpha^2+\beta^2)}{2(\alpha^2+\beta^2)}.$$

Der Wurzelausdruck in einer Reihe entwickelt ergibt:

$$\sqrt{1+\frac{\beta^2}{(\alpha^2+\beta^2)^2}} = 1+\tfrac{1}{2}\frac{\beta^2}{(\alpha^2+\beta^2)^2}-\cdots$$

$$\varkappa'^2 = \frac{\beta^2}{4(\alpha^2+\beta^2)^2}$$

$$\varkappa' = \frac{\beta}{2(\alpha^2+\beta^2)}. \qquad \text{(III.)}$$

Setze ich hier entsprechend pag. 8 $\alpha = 0$, d. h. für $\lambda = \lambda'_m$, so ergibt (III.):

$$\varkappa'_m = \frac{1}{2\beta'_m}$$

$$2\varkappa'_m = \frac{1}{\beta'_m}$$

was wieder Gleich. (II.) entspricht.

Aus Gleich. (III.) ergibt sich:

$$\alpha = \pm\sqrt{\frac{\beta-2\varkappa'\beta^2}{2\varkappa'}}.$$

Da nun für jedes beliebige λ das zugehörige β berechnet werden kann (aus Gleich. [I.]), so ist hiermit auch α für jede Wellenlänge gegeben. Nun ist aber: (Gleich. I.)

$$\alpha = \frac{1}{g}\cdot\left[\left(\frac{\lambda'_m}{\lambda}\right)^2-1\right]. \quad \text{Daher:}$$

$$g = \frac{1}{\alpha}\left[\left(\frac{\lambda'_m}{\lambda}\right)^2-1\right], \qquad \text{(IV.)}$$

wo jeweils λ und α zusammengehörige Werte sind. Hiermit ist die Größe g ermittelt, die zur Berechnung von $p\cdot\frac{e}{m}$ eingesetzt wird in:

$$p\cdot\frac{e}{m} = \frac{\pi\cdot M\cdot g}{9660\cdot d\cdot\lambda'^2_m}.$$

Die für die Beurteilung der Größe der Dämpfung wichtige Größe g' läßt sich nunmehr ohne weiteres ermitteln aus der Beziehung (I.) $\beta = \left(\frac{g'}{g}\right)\cdot\frac{1}{\lambda}$, worin ja alle Größen bis auf g' bekannt sind.

Der Übersicht halber sei hier aus § 11 ein Rechenbeispiel vorweggenommen: Indigo-rot.

Indigo-rot-dampf zeigt ein kontinuierliches, selektives Absorptionsspektrum mit einem Maximum $\lambda_{\varkappa} = \lambda'_m = 492\ \mu\mu$; das dazugehörige $\varkappa'_m = 2{,}55 \cdot 10^{-6}$.

Gang der Rechnung:

1. Aus Gleich. (II.) ist:

$$2\varkappa'_m = \left(\frac{g}{g'}\right) \cdot \lambda'_m \text{ oder } \left(\frac{g'}{g}\right) = \frac{\lambda'_m}{2\varkappa'_m} = \frac{492 \cdot 10^{-7}}{5{,}10 \cdot 10^{-6}} = 9{,}65.$$

2. Nun kann nach Gleich. (I.):

$$\beta = \left(\frac{g'}{g}\right) \cdot \frac{1}{\lambda}$$

β berechnet werden für irgendeine bestimmte Wellenlänge z. B. für $\lambda = 461\ \mu\mu$

$$\log\left(\frac{g'}{g}\right) = 0{,}98\ 45$$
$$-\log\lambda = 5{,}66\ 37$$
$$\log\beta = 5{,}32\ 08$$

$\beta = 209\ 300.$

3. Jetzt wird α berechnet aus:

$$\alpha = \pm\sqrt{\frac{\beta}{2\varkappa'} - \beta^2}$$

für $\lambda = 461\ \mu\mu$ ist $\varkappa' = 1{,}52 \cdot 10^{-6}$

$$2\log\beta = 10{,}64\ 16$$
$$+\log 2\varkappa' = 6{,}48\ 13$$
$$\log 2\varkappa'\beta^2 = 5{,}12\ 29$$
$$2\varkappa'\beta^2 = 132\ 700$$
$$\beta - 2\varkappa'\beta^2 = \text{Zähler} = 76\ 600$$
$$\log \text{Zähler} = 4{,}88\ 42$$
$$-\log 2\varkappa' = 6{,}48\ 13$$
$$10{,}40\ 29$$
$$\log\alpha = 5{,}20\ 14$$
$$\alpha = 159\ 000$$

4. Mit diesem α gehe ich ein in Gleich. (IV.)

$$g = \left[\left(\frac{\lambda'^2_m}{\lambda^2}\right) - 1\right]$$

$$\log \lambda'_m = \bar{5},69\,20$$
$$\log \lambda = \bar{5},66\,37$$
$$\log \left(\frac{\lambda'_m}{\lambda}\right) = 0,02\,83$$
$$\log \left(\frac{\lambda'_m}{\lambda}\right)^2 = 0,05\,66$$
$$\left(\frac{\lambda'_m}{\lambda}\right)^2 = 1,13\,92$$
$$\left[\left(\frac{\lambda'_m}{\lambda}\right)^2 - 1\right] = 0,13\,92$$
$$\log\left[\left(\frac{\lambda'_m}{\lambda}\right)^2 - 1\right] = \bar{1},14\,36$$
$$-\log \alpha = 5,20\,14$$
$$\log g = \bar{7},94\,22$$
$$g = 8{,}8 \cdot 10^{-7}$$

Dieses g wäre nun einzusetzen in die Formel für p . e/m. Zur Bestimmung von p . e/m muß das Molekulargewicht M der betr. Substanz und deren Dichte, auf H_2O = bezogen, bekannt sein. Für Dämpfe kann die Regel von Avogadro herangezogen werden; dann wird das obige p . e/m zu:

$$p \cdot \frac{e}{m} = \frac{g}{\lambda'^2_m} \cdot \frac{T}{p'} \cdot 0{,}000889$$

pro Molekül des Dampfes. (p' in Atm. gemessen.)

Oft ist es jedoch leichter — wie bei den von mir ausgeführten Untersuchungen[1] —, die Dichte des Dampfes oder bei Flüssigkeiten die Konzentration der Lösung gesondert zu bestimmen. Dann braucht man im Grunde nur das chemische Molekül und nicht das wirkliche Molekulargewicht zu kennen; denn aus der Herleitung der Formel ergibt sich z. B., daß, wenn n Elektronen auf das einfache Molekül schwingen, auf das Doppelmolekül 2 n schwingen etc. Man hat dann p . e/m pro Molekül der chemischen Formel.

Sollen die Berechnungen für leuchtende Gase angestellt

[1] Siehe w. u. § 10.

werden, bei denen man die in Betracht kommende Dichte nicht immer leicht angeben kann, so ist es vor allem wichtig, p . e/m pro ccm zu kennen; dann ergibt sich hierfür die Zahl schwingender Teile:

$$N = \frac{g}{\lambda'^2_m} \cdot 6{,}40 \cdot 10^9$$

Ist $\varkappa'$ nicht für 1 cm Schichtdicke, sondern für beliebige Dicke bestimmt, so gilt auch N hierfür.

p . e/m kann man also leicht aus der Absorption ermitteln; aber man muß, um die Zahl der eine bestimmte Absorption oder Emission verursachenden Teile zu erhalten, e/m kennen. Hierüber geben vor allem die magnetooptischen Beobachtungen Aufschluß. Man weiß aus dem Studium des Zeeman-Phänomens, daß die Serienlinien der Emissionsspektra ein e/m entsprechend den Werten für das negative Elektron besitzen oder ein kleinzahliges Vielfaches eines kleinzahligen aliquoten Teils desselben (Regel von Runge) aufweisen.

Durch die Untersuchungen von J. Becquerel[1] sowie von H. du Bois und G. J. Elias[2] an den Absorptionsstreifen fester Körper im sichtbaren Gebiet ist festgestellt, daß e/m die Größenordnung des Wertes für negative Elektronen besitzt.

In vielen Fällen ist die direkte Beobachtung des Zeeman-Phänomens schwierig; doch läßt sich dann aus der magnet. Drehung der Polarisationsebene der Wert von e/m nach dem Vorgang von J. J. Hallo, Geest, J. Becquerel bestimmen. Die Formeln für scharfe Absorptionsstreifen und für Absorptionslinien sind von W. Voigt[3] entwickelt. Für die breiteren Absorptionsstreifen in festen und flüssigen Körpern, deren Maximum weniger scharf ist, sind die Drehungen, die von diesen Streifen herrühren, entsprechend der geringeren Zahl schwingender Systeme, allerdings sehr schwach und unsicher zu messen.

---

[1] Phys. Z. **8.** p. 632 u. 929. 1907 und **9.** p. 94. 1908.

[2] Ann. d. Phys. **27.** p. 233. 1908.

[3] W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. Leipzig 1908. p. 125 ff.

Wenn in festen, flüssigen oder gasförmigen Körpern ein ausgedehntes Gebiet selektiver Eigenabsorption vorliegt, erübrigt sich eine besondere Messung von e/m, weil hier der Wert von p . e/m ein kleinzahliges Vielfaches oder ein kleinzahliger Teil von e/m ist, und das e/m von Jonen mindestens 1000mal kleiner ist. Ein Zweifel ist da kaum möglich. Eine genaue Bestimmung von e/m aus magnetooptischen Erscheinungen wäre nur der Größenordnung nach, nicht aber exakt für p . e/m der Dispersionstheorien verwertbar;[1] denn e/m der Dispersionstheorie wird für Temperaturen über 0° (absol.) kleiner als e/m für langsame Kathodenstrahlen und nähert sich vielleicht dem Wert $\frac{1}{3}$ e/m für sehr hohe Temperaturen.[2]

II.

Absorptionsmessungen an festen Körpern.

§ 4.

Herstellung von Farbstoffschichten und Messung ihrer Durchlässigkeit.

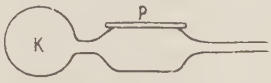
Zur Herstellung von Farbstoffschichten für Absorptionsuntersuchungen war bisher stets das von A. Pflüger[3] empfohlene Verfahren angewendet worden.[1] Von Dianilidoanthrachinon erhielt ich auf diese Weise aus einer alkoholischen Lösung eine brauchbare Schicht; von Indigo und Alizarin konnten indes keine genügend konzentrierten Lösungen (in Alkohol, Benzol, Chloroform etc.) hergestellt werden, um zur Untersuchung geeignete Schichte zu erhalten.

Diese Farbstoffe lassen sich leicht verdampfen; daher

[1] J. Koenigsberger u. K. Kilchling, Ann. d. Phys. **32.** p. 845. 1910.
[2] K. Kilchling, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1910. § 17.
[3] Wied. Ann. **65.** p. 173. 1898.

lag der Gedanke nahe, den Dampf durch rasche Sublimation im Vakuum an Glasplatten niederzuschlagen.

Der Farbstoff wird in die Glaskugel (K) gebracht, die abgeschliffene Öffnung an der Erweiterung des Halses durch eine Glasplatte (P) mittels Siegellack luftdicht ver-



schlossen. Der Apparat wird nun an die Gaedepumpe angesetzt und evakuiert, bis der mit dem Mac Leod gemessene Druck noch ca $^1/_{100} - {}^1/_{1000}$ mm beträgt. Durch geschicktes Erhitzen mit dem Bunsenbrenner gelingt es, den Dampf an der durch eine Kupferplatte gekühlten Glasplatte (P) als gleichmäßige, dünne, spiegelnde Schicht niederzuschlagen. Unter dem Mikroskop erwiesen sie sich auch bei 1000-facher Vergrößerung alle als vollkommen homogen und in polarisiertem Licht als isotrop.

Zur Messung der Lichtdurchlässigkeit der Farbschichten wurde das von J. Koenigsberger konstruierte Spektralmikrophotometer verwendet in der gleichen Anordnung, wie es zuvor von K. Kilchling[1] benutzt wurde und l. c. beschrieben ist. Als Lichtquelle gebrauchte ich Auerbrenner, Quecksilberbogenlampe und für die Messungen im äußersten Rot eine sehr gut regulierte, gleichmäßiges Licht ausstrahlende Kohlenbogenlampe.

Das Verhältnis d der durchgelassenen Lichtmenge zur ankommenden ist hierbei gegeben durch:

$$d = \frac{\operatorname{tg}^2\varphi}{\operatorname{tg}^2\alpha},$$

wo α der Nullstellung entspricht.[2] Die Nullpunkte wurden für die verschiedenen Farben und Lichtquellen jeweils gesondert bestimmt. Für die Fehlerberechnung gilt dasselbe, was bei K. Kilchling[3] ausgeführt ist; ich führe daher kein besonderes Beispiel an.

[1] K. Kilchling, Dissert. Freiburg i. Br. 1910.
[2] l. c. § 2.
[3] l. c. § 3.

Nachfolgend seien die Mittelwerte aus den verschiedenen Beobachtungen wiedergegeben:

1. Indigo:

$\lambda\ \mu\mu$	d
700	0,047
688	0,042
678	0,030
668	0,039
650	0,049
636	0,060
578	0,142
546	0,193
533	0,221
504	0,329
436	0,617

2. Dianilido-anthrach.:

λ	d
688	0,787
636	0,635
578	0,290
546	0,157
533	0,131
478	0,334
436	0,670

3. Alizarin:

λ	d
688	0,503
636	0,470
574	0,391
533	0,257
504	0,109
478	0,056

Indigo und Dianilido-anthrachinon zeigen ein Minimum der Durchlässigkeit, also Maximum der Absorption bei $\lambda = 678\,\mu\mu$ bezw. $\lambda = 533\,\mu\mu$. Bei Alizarin konnte ein solches im sichtbaren Gebiet des Spektrums nicht mehr festgestellt werden.

Das Farbstoffpräparat ist bei der Messung so aufgestellt, daß das Licht zuerst durch die Farbschicht und dann durch die Glasplatte, auf der die Schicht festhaftet, hindurchgehend in das Photometer gelangen kann. Der gesamte Verlust, den das Licht hierbei erleidet, setzt sich zusammen aus folgenden Faktoren:

1. aus dem Reflexionsverlust an der Farbschicht;
2. aus der Absorption in dieser Schicht, und schließlich noch:
3. aus dem Reflexionsverlust an Glas beim Durchgang durch die Glasplatte.

Nenne ich die Intensität des von der Lichtquelle ankommenden Lichtes $= J_0$, die nach dem Durchgang durch das Präparat noch in das Photometer gelangende $= J$, so darf annäherungsweise gesetzt werden:

$$J = J_0 \cdot e^{-al} \cdot (1 - R) \cdot (1 - r)$$

R = Reflexionsvermögen der Farbschicht,
r = „ „ Glasplatte,
l = Dicke der Farbstoffschicht,

$$a = \frac{4\pi\varkappa'}{\lambda}$$

$$\varkappa' = (n\varkappa) = \text{Absorpt.coeffiz.}$$
$$(\varkappa = \text{Absorpt.index})$$

J/J_0 ist nun das durch das Photometer bestimmte Durchlässigkeitsverhältnis d, also:

$$J/J_0 = d = e^{-al} \cdot (1 - R) \cdot (1 - r)$$

Aus dieser Formel kann zunächst einmal näherungsweise **a** und somit das für die Größe der Absorption maßgebende $\varkappa'$ berechnet werden. Ich wende mich im folgenden zuerst der Bestimmung von R und r zu und hernach der Ermittlung von l.

§ 5.

Reflexionsbeobachtungen.

Das sonst angewendete Verfahren, das Reflexionsvermögen aus den zu bestimmenden Brechungsindizes zu berechnen, konnte hier nicht eingeschlagen werden, da eine Bestimmung des Brechungsindex bei Indigo und Alizarin nicht möglich war. Daher schlug ich mit Hilfe des obenerwähnten Spektralmikrophotometers einen direkten Weg zur Ermittlung von R und r ein.

Die Berechnung des Reflexionsvermögens aus den Brechungsindizes steht auch, wie schon Lord Rayleigh gezeigt hat[1], bei vielen Substanzen an Genauigkeit der photometrischen Vergleichung bedeutend nach. Das zeigte sich auch hier durch direkte Bestimmung des Reflexionsvermögens der gebrauchten Glasplatten mit dem Photometer und durch Berechnung aus ihren Brechungsindizes[2]. An solch älteren, mit Wasserhaut überzogenen Glasplatten können sich Fehler bis zu 30% aus der einen Messungs-

[1] Siehe Phys. Zeitschrift **4.** Nr. 18, p. 494. 1903.
[2] Angabe der Brechungsindizes der Gläser siehe p. 30.

methode gegenüber der andern ergeben. Zur Ermittlung der bei den Durchlässigkeitsbeobachtungen wirklich erlittenen Reflexionsverluste dürfte daher ihre direkte Bestimmung durch das Photometer hier richtiger sein:

Unmittelbar neben dem Photometer ist der Auerbrenner aufgestellt; sein Licht fällt durch eine Linse auf Glasplatte und Farbstoffschicht, wird hier reflektiert und gelangt dann in das Photometer. Das Farbschichtpräparat ist gegenüber Auerbrenner und Photometer so orientiert, daß für die Lichtstrahlen nahezu senkrechte Reflexion stattfindet. Mit dem Photometer bestimme ich hierbei das Verhältnis der Intensitäten des an Glas reflektierten Lichtes (J_G) zu der am Farbstoff reflektierten (J_F) durch die Beziehung:

$$\frac{\operatorname{tg}^2\varphi}{\operatorname{tg}^2\alpha} = \frac{J_G}{J_F} \; (= R')$$

Die Nullstellung (α) wird dadurch erhalten, daß man das Licht nur an Glas oder nur an der Farbstoffschicht reflektieren läßt; beides ergibt dasselbe α.

Nun ist das Reflexionsvermögen gegeben durch das Verhältnis der reflektierten Intensität (mit J_G, J_F usw. bezeichnet) zur einfallenden Intensität (J_0), senkrechte Inzidenz vorausgesetzt. Darnach ist das Reflexionsvermögen des Farbstoffes

$$R = J_F/J_0$$

und das des Glases

$$r = J_G/J_0.$$

Zu ihrer Bestimmung verfahre ich so:

Es ist zunächst $J_G/J_F = R'$ gemessen. Neben dieselbe Glasplatte bringe ich eine sehr gut gereinigte Quarzplatte, deren Reflexionsvermögen J_Q/J_0 aus den Brechungsindizes berechnet werden darf. Daß bei Quarz nicht die obenerwähnten starken Fehler für das Reflexionsvermögen durch Berechnung aus dem Brechungsindex eintreten, hat J. Koenigsberger[1] durch eingehende Messungen dargelegt.

[1] Phys. Z. **4**. p. 494. 1903.

Im Photometer vergleiche ich, wieviel Licht an der Glasplatte reflektiert wird gegenüber dem an der Quarzplatte reflektierten, und erhalte dadurch:

$$\frac{\mathrm{tg}^2\varphi}{\mathrm{tg}^2\alpha} = J_G/J_Q \; (= r').$$

Aus diesen drei Größen: R', r' und J_Q/J_0 ist es möglich, sofort R und r zu berechnen. Die Rechnungen sind im folgenden ausgeführt:

Die Brechungsindizes **n** für die amorphe Quarzplatte, die ich benützte, sind:

$\lambda\,\mu\mu$	n
434	1,467
508	1,462
589	1,458
656	1,456

Bei der photometrischen Vergleichung von Quarz-Glas wurde das Licht an zwei Flächen der Quarzplatte, der vordern und hintern, reflektiert, während an den Glasplatten nur einmalige Reflexion stattfand — die hintere Fläche war jeweils geschwärzt —. Wenn nur eine Fläche reflektiert, so ergibt sich das Reflexionsvermögen (ϱ_1) des Quarzes aus **n** durch die Beziehung:

$$\varrho_1 = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2.$$

Für Reflexion an zwei Flächen ergibt sich hieraus das nunmehrige Reflexionsvermögen ϱ_2:

$$\varrho_2 = \frac{2\varrho_1}{1+\varrho_1}.$$

$\lambda\mu\mu$	n	ϱ_1	ϱ_2
434	1,467	0,0358	0,0692
508	1,462	0,0352	0,0680
589	1,458	0,0347	0,0671
656	1,456	0,0345	0,0666

Dieses ϱ_2 ist das in die Rechnung einzugehende Reflexionsvermögen $\varrho_2 = J_Q/J_0$ der Quarzplatte.

a) Reflexionsvermögen von Indigo:

Die photometrischen Messungen ergeben:

1.

λ	R′
710	0,259
678	0,289
659	0,323
636	0,383
533	0,615
504	0,649

2.

λ	r′
636	0,483
574	0,465
533	0,452

Aus $r' = J_G/J_Q$ und $\varrho_2 = J_Q/J_0$ erhält man das wahre Reflexionsvermögen (r) der Glasplatte: $r = \varrho_2 \cdot r' = J_G/J_0$.

3.

λ	r
636	0,0322
574	0,0313
533	0,0306

Die Werte für **r** entsprechen einem nahezu vollkommen linearen Kurvenverlauf.

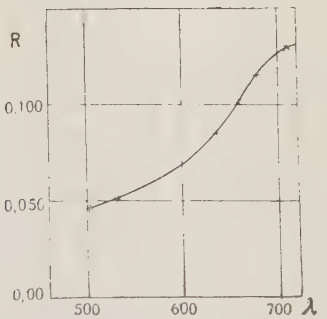
Das Reflexionsvermögen (R) von Indigo ist nunmehr:

$$R = \frac{J_F}{J_0} = \frac{r}{R'} = \frac{J_G/J_0}{J_G/J_F}.$$

4.

λ	R
710	0,129
678	0,114
659	0,101
636	0,084
533	0,050
504	0,046

Also für rotes Licht ein Reflexionskoeffizient von ca 12%; das entspricht auch der starken roten Reflexionsfarbe der Indigofarbschichten.



Reflexionsvermögen R von Indigo.

b) Reflexionsvermögen von Dianilido-anthrachinon.

1.

λ	R′
688	0,441
636	0,366
595	0,442
574	0,497
556	0,552
533	0,667

2.

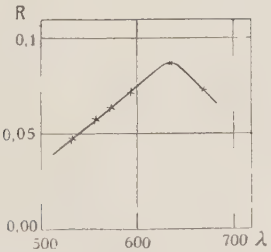
λ	r′
636	0,478
574	0,468
533	0,460

3.

λ	r
668	0,0322
636	0,0320
595	0,0316
574	0,0315
556	0,0313
533	0,0312

4.

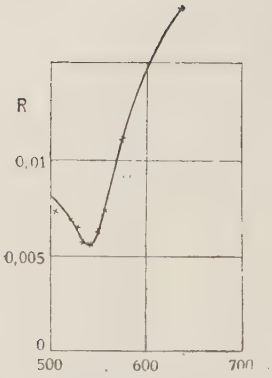
λ	R
668	0,073
636	0,087
595	0,072
574	0,063
556	0,057
533	0,047



Reflexionsvermögen R von Dianilido-anthr.

c) Reflexionsvermögen der Alizarinschicht.

$\lambda\mu\mu$	R′	R
636	0,559	0,0180
574	0,355	0,0111
556	0,238	0,0074
540	0,183	0,0056
533	0,187	0,0057
527	0,212	0,0065
520	0,226	0,0069



Reflexionsvermögen R von Alizarin.

Für die Herstellung der Alizarinschicht wurde die gleiche Glassorte verwendet wie bei der Indigoschicht. Für r ergeben sich dieselben Werte wie in Tabelle 3, pag. 20. Mit bloßem Auge ist deutlich zu erkennen, daß die Alizarinschicht schlechter reflektiert als die Glasplatte. Man darf dies vielleicht wohl nur auf eine zufällige Interferenzerscheinung zurückführen.

§ 6.
Dickenmessung.

Zur Bestimmung der Dicke der Farbschichten benützte ich die von W. Wernicke und O. Wiener[1] angegebene und durch J. Koenigsberger u. R. Bender[2] modifizierte Interferenzmethode:

Auf die mit der Farbschicht belegte Glasplatte (1) wird eine zweite Glasplatte (2) fest aufgepreßt, wobei am Rande zwischen sie einige Stückchen dünnes Staniolpapier gelegt sind, damit die Farbschicht beim Pressen nicht verletzt wird. Dieses Präparat wird senkrecht beleuchtet und durch den Spektrographen von derselben Seite ebenfalls in senkrechter Richtung betrachtet. Die zwischen der ersten und zweiten Glasplatte vorhandene Luftschicht, ebenso diejenige zwischen der zweiten Platte und der Farbschicht ergeben im Spektrum Interferenzstreifen. Das von der zweiten Luftschicht herrührende Streifensystem ist gegenüber dem ersteren etwas verschoben. Der Ort eines solchen Streifens ist bestimmt durch die Beziehung:

$$\Delta' \cdot \lambda + 2d = \lambda \cdot (m + \tfrac{1}{2})$$

d = Dicke der Luftschicht,
λ = Wellenlänge des betr. Interferenzstreifens,
Δ' = Phasensprung,
m = ganze Zahl.

[1] Wied. Ann. **31.** p. 629. 1887. [2] Ann. d. Phys. **26.** p. 763. 1908

Der Phasensprung Δ ist für Gebiete geringer Absorption praktisch $= \frac{1}{2}$ und kann innerhalb der Grenzen, in denen ich beobachtete, als konstant angesehen werden. Dann gilt für je zwei aufeinanderfolgende Streifen:

$$\tfrac{1}{2}\lambda_1 + 2\,d = \lambda_1\,(m + \tfrac{1}{2}),$$
$$\tfrac{1}{2}\lambda_2 + 2\,d = \lambda_2\,(m + \tfrac{3}{2}),$$

denn der Abstand zweier aufeinanderfolgenden Interferenzstreifen entspricht einem Wegunterschied von λ. Aus diesen Gleichungen ergibt sich:

$$m = \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

und dieses m in die erste Gleichung oben eingesetzt:

$$d = \frac{\lambda_1}{2} \cdot m.$$

Zur Berechnung der Dicke **d** der Luftschicht ist also nötig, die Lage der einzelnen Interferenzstreifen in Wellenlängen festzustellen, was mit einem geeichten Spektrographen leicht geschehen kann. Auf diese Weise ist es möglich, aus den beiden Interferenzsystemen die Dicke (d_1) der Luftschicht zwischen den beiden Glasplatten und diejenige (d_2) der Luftschicht zwischen der Farbstoffschicht und der Glasplatte (2) zu bestimmen; die Differenz beider ($d_1 - d_2$) ergibt die Dicke **d** der Farbschicht.

Als Beispiel sei hier die Messung an einer Probeschicht von Dianilido-anthrachinon angeführt:

1. System der Interferenzstreifen von d_1:

	$\lambda\mu\mu$	m	d_1 (in $\mu\mu$)
1.	646		7100
		22	
2.	617		7085
		23	
3.	591		7090
		24	
4.	568		7100
		25	
5.	545		7080
		26	
6.	525		7085
		27	
7.	506		

Im Mittel ist also $d_1 = 7090\ \mu\mu$.

2. System der Interferenzstreifen von d_2:

	λ	m	d_2
1.	632		6952
		22	
2.	603		6934
		23	
3.	578		6936
		24	
4.	555		6937
		25	
5.	535		6955
		26	
6.	514		6940
		27	
7.	496		

Im Mittel ist also $d_2 = 6942\ \mu\mu$.

Somit ist die Dicke dieser Probeschicht:

$$d = d_1 - d_2 = 148\ \mu\mu.$$

Es ist für die Berechnung von m noch zu bemerken[1], daß aus $\frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} = m$ stets eine ganze Zahl herauskommen soll, also nötigenfalls auf solche aufgerundet werden muß; ferner muß für jeden folgenden Interferenzstreifen m um je 1 zunehmen; aus einer größeren Zahl von Streifen ergibt sich sofort die Reihenfolge dieser Zahlen m.

Um ein Urteil über die Sicherheit des absoluten Wertes dieser Dickenbestimmungen zu haben, wurde noch nach einer zweiten Methode verfahren.

Überlegt man, daß der Weg, den das Licht, das an der Farbschicht reflektiert wird, — bei demselben Präparat und derselben Anordnung wie vorhin — gegenüber dem an der ersten Glasplatte (1) reflektierten gerade um 2 d kürzer ist als der letztere, so gilt für diesen Wegunterschied der zur Interferenz kommenden Lichtstrahlen die Beziehung:

$$2d = m \cdot \lambda + b \cdot \lambda$$

[1] Siehe loc. cit

wobei $m \cdot \lambda$ ein ganzes Vielfaches von λ und $b \cdot \lambda$ noch ein Bruchteil — der die Verschiebung des Interferenzstreifens bedingende — von λ ist. Diese letztere Größe b kann ich bestimmen aus der Verschiebung der beiden Streifensysteme gegeneinander, und zwar ist:

$$b = \frac{\text{Verschiebung}}{\text{Streifenabstand}} = \left(\frac{v}{a}\right),$$

somit ist also:

$$\underline{d = \left(m + \frac{v}{a}\right) \cdot \frac{\lambda}{2}}$$

[d = Dicke der Farbschicht].

v und **a** werden in Trommelteilen der Spektrographeneinstellung angegeben. Wird λ kleiner, d. h. für einen Interferenzstreifen weiter nach Violett zu, so wird $2d/\lambda$ größer, folglich auch $m + v/a$; demnach muß aber dann zuerst der Bruch v/a wachsen, d. h. da a nach kleineren Wellenlängen zu ebenfalls etwas zunimmt, muß v erst recht wachsen. Es läßt sich ohne weiteres mit bloßem Auge feststellen, ob v_1 oder v_2 nach kleineren Wellenlängen zu größer wird; daraus ergibt sich, nach welcher Richtung die Verschiebung zu rechnen ist. Unbestimmt ist in dieser Gleichung noch **m**. Aus den Messungen nach der ersten Methode ergibt sich der ungefähre Wert von **d**; danach ist aus obiger Gleichung sogleich zu erkennen, welches **m** hier gewählt werden muß. Diese zweite Methode gibt den einmal der Größenordnung nach festgelegten Wert für **d** nur genauer an. Als Beispiel sei das oben gewählte einer Probedianilido-anthrachinonschicht auch hier wieder verwendet:

Lage der Interferenzstreifen in Trommelteilen.				(m = o)
I. System (Glasplatte)	II. System (Farbschicht)	v	a	d
4,08		0,50		
	4,58 (= 632 $\mu\mu$)			139 $\mu\mu$
5,16		0,55	1,13	
	5,71 (602 $\mu\mu$)			141
6,30		0,60	1,19	
	6,90 (578)			143
7,49		0,65	1,24	
	8,14 (555)			145
8,69		0,71	1,26	
	9,40 (534)			145
10,01		0,76	1,37	
	10,77 (515 $\mu\mu$)			138 $\mu\mu$

Im Mittel ergibt sich hieraus d = 142 $\mu\mu$, während die erste Methode d = 148 $\mu\mu$ ergeben hat. Solche Übereinstimmungen beider Methoden haben sich bei allen Messungen ergeben. Auch einzelne verschiedene Beobachtungsreihen, wie die oben angeführte, mit jedesmaliger, vollkommen neuer Einstellung lieferten sehr gute Übereinstimmung; z. B. erhielt ich bei der Alizarinschicht als Mittelwerte aus drei Beobachtungsreihen:

$$d = 418\ \mu\mu$$
$$= 419\ \text{„}$$
$$= 420\ \text{„}$$

also gewiß ein sehr befriedigendes Ergebnis. Auf diese Weise wurden die Dicken der Farbstoffschichten, deren Durchlässigkeit und Reflexionsvermögen in den §§ 4 u. 5 angegeben ist, bestimmt zu:

Indigoschicht	d = 480 $\mu\mu$
Dianilido-anthr.	= 231 „
Alizarin	= 419 „

Die nach dem Pflügerschen Verfahren hergestellten Schichten sind durchweg bedeutend dünner als diejenigen, die ich aus rasch sublimiertem Dampf erhielt. So habe ich beispielsweise an anderen Dianilido-anthr.schichten

noch Dicken von 178 $\mu\mu$ und 145 $\mu\mu$ gemessen, während die Dicke von Indigo- und Alizarinschichten fast nie unter 400 $\mu\mu$ herunterging.

§ 7.

Berechnung von $\varkappa'$ und $p \cdot \frac{e}{m}$.

Aus der pag. 17 aufgestellten Gleichung:

$$d = e^{-al} \cdot (1 - R) \cdot (1 - r)$$

$$a = \frac{4\pi\varkappa'}{\lambda}$$

kann $\varkappa'$ angenähert berechnet werden. Zur Ermittlung des exakten Wertes des Absorptionskoeffizienten benütze ich die von J. Königsberger u. K. Kilchling[1] angegebene Formel:

$$\varkappa' = \frac{\lambda}{4\pi \cdot l \cdot \log e} \left\{ \begin{matrix} \log (1 - r_{gf}) + \log (1 - r_{fl}) \\ - \log (1 - r_{gl}) - \log d \end{matrix} \right\}$$

r_{gf} = Reflexionsverlust des Lichtes, das aus der Farbschicht kommend an Glas reflektiert wird etc. etc.

Während aber loc. cit. zur Berechnung dieser Größen r_{gf}, r_{fl} und r_{gl} die entsprechenden Brechungsindizes gebraucht wurden, sind hier, wie schon oben erwähnt, die gemessenen Größen r und R des § 5 benützt worden:

Für r_{gl} setze ich stets das § 5 gefundene **r** ein; die beiden anderen Größen r_{fl} und r_{gf} müssen aber aus R genau berechnet werden. Ich unterscheide hierfür folgende 4 Fälle:

I. Fall: Es ist: $\varkappa' < 0,4$
$d > 0,08.$

Das von mir gemessene Reflexionsvermögen R der Farbstoffschicht setzt sich, genau genommen, aus folgenden Teilen zusammen:

Von der einfallenden Intensität J_0 des Lichtes wird zunächst ein Teil an der äußeren Oberfläche der Farbschicht reflektiert $= J_0 \cdot r_{fl}$; es dringt noch in die Schicht ein: $J_0 \cdot (1 - r_{fl})$. Nach Absorption in der Farbschicht

[1] Ann. d. Phys. **28.** p. 897. 1909.

von der Dicke l trifft auf die Fläche, in der Glasplatte und Farbschicht zusammenstoßen, noch: $J_0 \cdot (1 - r_{fl}) \cdot e^{-al}$; hier findet abermals Reflexion statt: $J_0 \cdot (1 - r_{fl}) \cdot e^{-al} \cdot r_{gf}$ und beim Rückweg nochmals Absorption: $J_0 \cdot (1 - r_{fl}) \cdot e^{-2al} \cdot r_{gf}$ Schließlich tritt, nach einem weiteren Reflexionsverlust an der Grenzfläche Farbstoff-Luft, der Lichtstrahl noch mit einer Intensität: $J_0 \cdot (1 - r_{fl})^2 \cdot e^{-2al} \cdot r_{gf}$ aus der Schicht wieder aus; diese, vereinigt mit dem schon anfangs reflektierten Licht: $J_0 \cdot r_{fl}$, ergibt zusammen die gesamte Intensität J des an der Farbschicht reflektierten Lichtes, welche nun im Photometer zum Vergleich gelangt; also:

$$J = J_0 \cdot [r_{fl} + r_{gf} \cdot (1 - r_{fl})^2 \cdot e^{-2al}]$$

oder: $$J/J_0 = R = r_{fl} + r_{gf} (1 - r_{fl})^2 \cdot e^{-2al}$$

Aus dieser Gleichung wird durch ein Annäherungsverfahren r_{fl} und r_{gf} berechnet:

Ich setze zur Abkürzung: $r_{fl} = x$

$r_{gf} = y$

$e^{-2al} = c$

also: $$R = x + y (1 - x)^2 \cdot c$$
$$= x + yc - 2xyc + yx^2c.$$

Da x schon klein ist, kann das Glied mit x^2 vernachlässigt werden: $R = x + yc - 2xyc$.

Setze ich ferner angenähert $y = r_{gf} = r_{gl} = r$, so erhalte ich hieraus:

$$x = \frac{R - rc}{1 - 2rc}.$$

Da alle Größen hier bekannt sind, kann aus dieser Gleichung x berechnet werden. Für y komme ich zu folgender Gleichung: $y = r_{gf}$ durch die Brechungsexponenten ausgedrückt, ergibt die bekannte Beziehung:

$$y = \frac{\left(\frac{n_0}{n} - 1\right)^2}{\left(\frac{n_0}{n} + 1\right)^2}.$$

n_0 = Brechungsexponent von Glas

n = „ des Farbstoffes,

während für x gilt: $x = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$.

Beide Gleichungen kombiniere ich zu:

$$\sqrt{y} = \frac{\sqrt{x}\,(1 + n_0) + (1 - n_0)}{\sqrt{x}\cdot(1 - n_0) + (1 + n_0)}.$$

In diese Gleichung führe ich den oben gewonnenen Wert von x ein. Das hieraus erhaltene y wird nun eingesetzt in:

$$R = x + y\,(1 - x)^2 \cdot c$$

und jetzt x nochmals genauer berechnet, dieses dann von neuem eingesetzt in die obige Formel und y genauer berechnet, also eine Annäherungsrechnung, die meistens schon bei der ersten Durchrechnung zu der gewünschten Genauigkeit führte. Die so erhaltenen Werte für r_{fl} und r_{gf} führe ich dann in die pag. 27 angegebene Formel ein zur exakten Berechnung von $\varkappa'$.

II. Fall: $\varkappa' < 0{,}4$

$d < 0{,}0^8$.

Hier darf sofort $R = r_{fl}$ gesetzt werden. Aus $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ erhalte ich den Brechungsexponenten **n** des Farbstoffes: $n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}$, welchen Wert ich zur Bestimmung von r_{gf} einsetzen kann in $r_{gf} = \frac{(n - n_0)^2}{(n + n_0)^2}$; damit sind dann r_{fl} und r_{gf} bekannt.

III. Fall: $\varkappa' > 0{,}4$

$d < 0{,}2$.

Hier darf nun in den Reflexionsformeln $\varkappa$ nicht mehr vernachlässigt werden. Ich setze wieder $r_{fl} = R$; aus:

$$r_{fl} = R = \frac{(n-1)^2 + \varkappa'^2}{(n+1)^2 + \varkappa'^2}$$

ergibt sich, da ja $\varkappa'$ angenähert bekannt ist, **n**, das ich einsetze in die entsprechende Gleichung:

$$r_{fg} = \frac{(n - n_0)^2 + \varkappa'^2}{(n + n_0)^2 + \varkappa'^2}.$$

IV. Fall (allgemein anwendbare Fall):

$\varkappa' > 0{,}4$

$d > 0{,}2$.

Zunächst setze ich $r_{fl} = R$, berechne hiermit n, wie bei Fall III, und dann angenähert r_{fg}. Diesen Wert r_{fg} führe ich nun ein in die Formel:

$$R = r_{fl} + r_{gf}\,(1 - r_{fl})^2 \cdot e^{-2al}$$

und ermittle jetzt hieraus r_{fl} genauer, dann verfahre ich wie bei Fall I. zur genaueren Bestimmung von r_{gf} etc. etc.

Es seien hier noch die Brechungsexponenten n_0 der Gläser mitgeteilt, auf denen die Farbschichten niedergeschlagen wurden. Für Indigo und Alizarin wurde dieselbe Glassorte verwendet. Die Messung von n_0 wurde vorgenommen mit dem Kristallrefraktometer von Abbe.

1. Glas (Indigo, Alizarin).

$\lambda\mu\mu$	n_0
589	1,5144
578	1,5146
546	1,5158
436	1,5262

2. Glas (Dianilido).

λ	n_0
589	1,5229
578	1,5231
546	1,5243
436	1,5347

Zur Erläuterung der Rechnungsmethode für $\varkappa$ seien hier zwei Beispiele: 1. für $\lambda = 546\,\mu\mu$; 2. für $\lambda = 688\,\mu\mu$ wiedergegeben.

Es ist zunächst $\varkappa$ angenähert zu berechnen aus:

$$d = e^{-al} \cdot (1 - R) \cdot (1 - r)$$

oder:

$$a = \frac{\log (1 - R) + \log (1 - r) - \log d}{1 \cdot \log e}$$

	$\lambda = 546$	$\lambda = 688\,\mu\mu$
R =	0,052	0,120
r	0,0308	0,0331
d	0,193	0,042
1 — R	0,948	0,880
1 — r	0,9692	0,9669
log (1 — R)	$\bar{1}$,9768	$\bar{1}$,9445
+ log (1 — r)	$\bar{1}$,9864	$\bar{1}$,9854
— log d	1,2856	2,6233
Zähler	0,6776	1,3066

l		480 $\mu\mu$
log e		0, 4343
Nenner $= l \cdot \log e$		208
a	$= 0{,}00325$	0,00627
$a \cdot \lambda$	1,775	4,311
4π	12,566	
$\varkappa'$	$= 0{,}141$	0,343

Zur exakten Berechnung von $\varkappa'$ ist also auf 1. $\lambda = 546\,\mu\mu$ Fall I. anzuwenden, auf 2. $\lambda = 688\,\mu\mu$ Fall II.

1. $\lambda = 546\,\mu\mu$ (Fall I).

$$x = \frac{R - rc}{1 - 2rc}$$

$$c = e^{-2al}$$

$$\log c = \log 1 - 2al \cdot \log e$$

$$l \cdot \log e = 208$$

$$2a \cdot l \cdot \log e = 1{,}3553$$

$$\log c = \bar{2},6147$$

$$c = 0{,}0441$$

$$r \cdot c = 0{,}00136$$

$$2rc = 0{,}00272$$

$$\text{Zähler} = 0{,}0506$$

$$\text{Nenner} = 0{,}9973$$

$$x = 0{,}0507$$

Dieses x setze ich ein in die Gleichung:

$$\sqrt{y} = \frac{\sqrt{x}\,(1 + n_0) - (n_0 - 1)}{(1 + n_0) - \sqrt{x}\,(n_0 - 1)}$$

$$\sqrt{x} = 0{,}225$$

$$n_0 = 1{,}5158$$

$$(n_0 - 1) = 0{,}5158$$

$$(1 + n_0) = 2{,}5158$$

$$\sqrt{x} \cdot (1 + n_0) = 0{,}5667$$

$$\text{Zähler} = 0{,}0509$$

$$\sqrt{x} \cdot (n_0 - 1) = 0{,}1162$$

$$\text{Nenner} = 2{,}3996$$

$$\sqrt{y} = 0{,}0212$$

$$y = 0{,}00045$$

Ich erhalte hier also ein so kleines y, daß keine zweite Rechnung mehr für ein genaueres x anzustellen ist. In der Formel zur exakten Berechnung von $\varkappa'$ darf ohne weiteres der Summand $\log (1 - r_{gf}) = 0$ gesetzt werden, also:

$$\varkappa' = \frac{\lambda}{4 \cdot \pi \cdot l \cdot \log e} \left\{ \log (1 - r_{fl}) - \log (1 - r_{gl}) - \log d \right\}$$

$$\begin{aligned} r_{fl} &= 0{,}0507 \\ r_{gl} &= 0{,}0308 \\ d &= 0{,}193 \\ \hline 1 - r_{fl} &= 0{,}9493 \\ 1 - r_{gl} &= 0{,}9692 \\ \hline + \log (1 - r_{fl}) &= 1{,}9774 \\ - \log (1 - r_{gl}) &= 1{,}9864 \\ - \log d &= 1{,}2856 \\ \hline \{ \ldots \} &= 0{,}705 \\ \lambda \cdot \{ \ldots \} &= 385 \\ 4\pi \cdot l \cdot \log e &= 2615 \\ \hline \varkappa' &= 0{,}148 \end{aligned}$$

Das ist der endgültige, genaue Wert von $\varkappa'$, während der zuerst berechnete, angenäherte Wert: $\varkappa' = 0{,}141$ ist.

2. Beispiel: $\lambda = 688\ \mu\mu$ (Fall II).

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}$$

$$\begin{aligned} R &= 0{,}120 \\ \sqrt{R} &= 0{,}347 \\ 1 + \sqrt{R} &= 1{,}347 \\ 1 - \sqrt{R} &= 0{,}653 \\ \hline n &= 2{,}0628 \end{aligned}$$

Dieses n setze ich ein in die Gleichung:

$$r_{gf} = \frac{(n - n_0)^2}{(n + n_0)^2}$$

$$n_0 \text{ (Glas)} = 1{,}5130$$
$$n - n_0 = 0{,}5498$$
$$n + n_0 = 3{,}5758$$
$$\frac{n - n_0}{n + n_0} = 0{,}1538$$
$$r_{gf} = 0{,}0236$$

Nun habe ich folgenden Wert zur Berechnung von $\varkappa'$ einzusetzen:

$$r_{fl} = R = 0{,}120$$
$$r_{gf} = 0{,}0236$$
$$r_{gl} = 0{,}0331$$
$$d = 0{,}042$$
$$\lambda = 688$$
$$4\pi \cdot l \cdot \log e = 2615$$

Darnach ergibt die Rechnung:

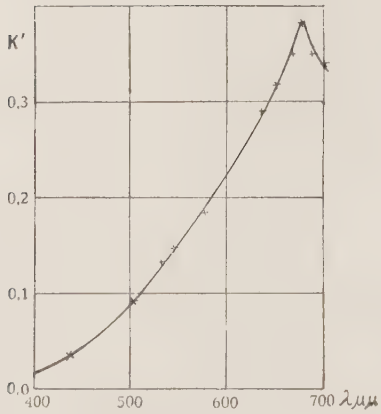
$$1 - r_{gf} = 0{,}976$$
$$1 - r_{fl} \quad 0{,}880$$
$$1 - r_{gl} \quad 0{,}9669$$

$$\log (1 - r_{gf}) \quad \bar{1}{,}9896$$
$$\log (1 - r_{fl}) \quad \bar{1}{,}9445$$
$$\log (1 - r_{gf}) + \log (1 - r_{fl}) \quad \bar{1}{,}9341$$
$$\log (1 - r_{gl}) \quad \bar{1}{,}9854$$
$$\log d \quad \bar{2}{,}6233$$
$$\log (1 - r_{gl}) + \log d \quad \bar{2}{,}6087$$

$$\text{also: } \{ \ldots \} = 1{,}3254$$
$$\lambda \cdot \{ \ldots \} = 912$$
$$4\pi \cdot l \cdot \log e = 2615$$
$$\varkappa' = 0{,}349$$

Der angenäherte Wert war $\varkappa' = 0{,}343$.

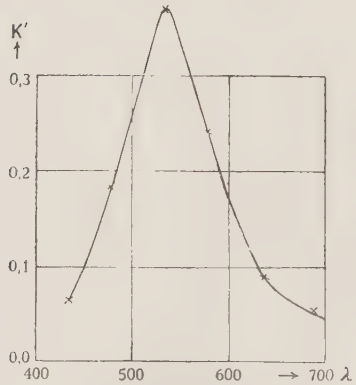
Im folgenden gebe ich die auf diese Weise berechneten exakten Werte von $\varkappa'$ für die drei untersuchten Substanzen:



Absorptionscoeffizient $\varkappa'$ von Indigo (fest).

1. Indigo.

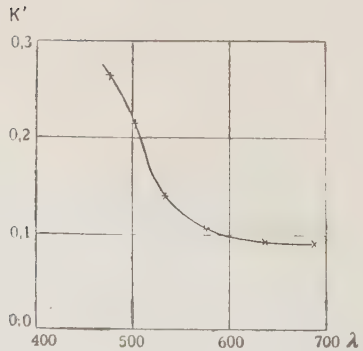
$\lambda\mu\mu$	$\varkappa'$
700	0,341
688	0,349
678	0,383
668	0,350
650	0,318
636	0,291
578	0,185
546	0,147
533	0,132
504	0,092
436	0,035



Absorptionscoeffiz. $\varkappa'$ von Dianilido-anthr. (fest).

2. Dianilido-anthr.

λ	$\varkappa'$
688	0,055
636	0,090
578	0,241
546	0,346
533	0,372
478	0,183
436	0,065



Absorptionscoeffiz. $\varkappa'$ v. Alizarin (fest).

3. Alizarin.

λ	$\varkappa'$
688	0,092
636	0,094
574	0,105
533	0,140
504	0,214
478	0,264

Da bei Indigo und Dianilido-anthrachinon das Maximum der Absorption festgestellt werden konnte [Indigo: $\lambda = 678\ \mu\mu$; Dianilido-anthrachinon: $\lambda = 533\ \mu\mu$], so ist es möglich, nach der von J. Koenigsberger und K. Kilchling[1] angegebenen Methode p . e/m zu berechnen aus der Beziehung:

$$p \cdot \frac{e}{m} = \frac{\pi \cdot M \cdot g}{9660 \cdot d \cdot \lambda'^2_m}$$

M = Molekulargewicht (Indigo: M = 262
Dianilido = 390)

g = Rechnungskonstante

d = Dichte.

Die Dichte der Substanzen wurde ermittelt zu:

d (Indigo) = 1,46

d (Dianilido = 1,25.

Es ergibt sich dann für:

Indigo $p \cdot e/m = 0{,}28 \cdot 10^7$

Dianilido-anthr. $p \cdot e/m = 0{,}58 \cdot 10^7$.

Die Einheitlichkeit des Absorptionsstreifens des Dianilido-anthrachinon, der soweit gemessen genau die theoretisch verlangte Form hat, ist besonders beachtenswert, weil mitunter die irrtümliche Ansicht geäußert wird, daß die reinen Farbstoffe zusammengesetzte Absorptionsgebiete besitzen. Warum letzteres häufiger vorzukommen scheint, ist in § 14 erörtert.

Bei Alizarin bekam ich, wie die Kurve zeigt, kein Maximum der Absorption mehr im sichtbaren Gebiet des Spektrums; daher konnte die vorige Berechnung von p . e/m hierfür nicht angewendet werden. K. Kilchling[2] hat zwar auch Methoden angegeben, die ohne Kenntnis des Maximums eine Berechnung von p . e/m erlauben; hierzu ist aber eine genaue Kenntnis der Brechungsindices notwendig, während ich hier n nur angenähert aus den Reflexionsbeobachtungen angeben könnte.

Die Dämpfungskonstante g' berechnet sich einfach aus der Beziehung: $g' = g \cdot \lambda \cdot \beta$.

[1] Ann. d. Ph. **28.** pag. 913. 1909. [2] loc. cit.

Bei Indigo-blau ergibt sich zu:

$$\lambda = 688\ \mu\mu \quad - \quad g' = 2{,}1 \cdot 10^{-5}$$
$$= 622\ \text{„} \qquad g' = 2{,}1 \cdot 10^{-5}.$$

Bei Dianilido-anthrachinon:

$$\lambda = 543\ \mu\mu \quad - \quad g' = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$$
$$= 502\ \text{„} \qquad g' = 1{,}2 \cdot 10^{-5}.$$

Die Werte von g' sind also wie bei den meisten Substanzen von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-5}$.

III.

Beobachtungen an Farbstoffdämpfen.

§ 8.

Versuchsanordnung.

Von der zu untersuchenden Substanz wird eine kleine Menge in eine Glaskugel von ca 4,5 cm Durchmesser gebracht, diese an die Gaedepumpe angesetzt und evakuiert, bis der Druck noch ungefähr $^1/_{1000}$ mm beträgt; hernach wird der Hals der Kugel vorsichtig zugeschmolzen. Um den Körper zum Verdampfen zu bringen, setze ich die Kugel in ein großes Luftbad, einen 40 cm hohen Ofen aus Eisenblech, der von unten her durch Bunsenbrenner geheizt wird. Damit die Kugel von allen Seiten her möglichst gleichmäßig erwärmt wird, ist sie in einer Aufhängung in der Mitte des Ofens angebracht. Auf beiden Seiten ermöglichen zwei durch Glimmerscheiben verschlossene Öffnungen die Durchsicht. Während der Messung werden die Glimmerfenster jeweils weggenommen, um störende Interferenzen zu beseitigen. In den Ofen ist von oben ein Thermometer neben die Glaskugel eingesenkt. Die meisten Substanzen sind schon bei ca 300°—350° vollkommen dampfförmig, eine Temperatur, die mit diesem Luftbad leicht erreicht wird. Auf eine allzugenaue Bestimmung der Temperatur ist es mir nicht angekommen, da ja der reine Einfluß der Temperatur auf die Absorption der Dämpfe ein äußerst kleiner ist.

Das von einem Auerbrenner kommende Licht gelangt durch den Ofen und die Glaskugel hindurch in den Spektrographen, wo durch Prismenzerlegung im Okular ein Spektrum erzeugt wird. Rechtwinkelig zu diesem Strahlengang trifft ein Lichtstrahl von einem zweiten Auerbrenner auf ein Glasprisma, das vor der einen Hälfte des Spektrographenspaltes angebracht ist, wird hierdurch in diesen hineinreflektiert und ergibt direkt unter dem ersten Spektrum ein zweites, Vergleichsspektrum.

Zunächst wird das vom ersten Auerbrenner kommende Licht, abgesehen von den Reflexionsverlusten an den Glaswänden der zu untersuchenden Kugel, noch keinerlei Absorption erleiden. Durch Regulierung der Gaszufuhr, vorsichtiges Drehen der Lampe etc. suche ich das Vergleichsspektrum von genau der gleichen Helligkeit zu erhalten, wie das erste Spektrum. Diese Gleichheit muß sich natürlich auf alle Teile des Spektrums beziehen. Nun wird der Ofen erhitzt, bis die Kugel mit dem Dampf erfüllt ist. Das erste Spektrum zeigt dann z. B. bei Indigodampf in den beiden äußersten Teilen die gleiche Helligkeit wie das Vergleichsspektrum, während der mittlere Teil durch kontinuierliche Absorption, mit einem Maximum im Grün, bedeutend geschwächt ist.

§ 9.

Gang der Messung.

Um nun bei diesen Farbstoffdämpfen die Größe d, die Durchlässigkeit, für die einzelnen Wellenlängen zu bestimmen, verfahre ich so:

In den Weg des Lichtstrahls, der das Vergleichsspektrum erzeugt, bringe ich einen Rauchglaskeil, dessen Absorptionsvermögen für jede Stelle und jede Wellenlänge zuvor genau bestimmt wurde, und suche im Absorptionsspektrum diejenige Wellenlänge auf, deren Helligkeit gleich ist derjenigen derselben Wellenlänge im Vergleichsspektrum. Dieses λ besitzt dann gerade die Absorption des Teiles des Rauchglaskeiles, der in den Weg des Lichtstrahles gestellt ist. Auf diese Weise kann man für jeden Teil des

Keiles das entsprechende λ und die zugehörige Absorption bestimmen. Indem ich mehrere Keile mit verschiedenem Absorptionsvermögen benütze, ist es mir möglich, das ganze Spektrum durchzumessen. Das Aufsuchen und Vergleichen der Helligkeit in den beiden Spektren geschieht mit einer engen Blende, die bewirkt, daß gleichzeitig nur ein schmaler Teil beider Spektren im Gesichtsfeld erscheinen kann.

Von großer Wichtigkeit ist für die photometrische Messung — ebenso auch zur Bestimmung der Dampfdichte in den Glaskugeln —, daß die zu untersuchende Substanz vollständig verdampft ist, ich also während der Messung immer dieselbe Dampfdichte habe: durch ein seitliches Fenster im Ofen konnte ich mit bloßem Auge feststellen, wann keine feste Substanz mehr in der Kugel vorhanden ist. Nun bestimme ich für die Stelle maximaler Absorption und noch eine andere Stelle im Absorptionsspektrum nach der vorhin genannten Methode die Größe der Absorption.

Steigere ich die Temperatur um ca 30°—40° und die Absorption nimmt an den beobachteten Stellen nicht mehr zu, so ist mir hierdurch die Temperatur gegeben, bei der sicher der Körper vollständig verdampft ist, und bei der dann die photometrische Messung gemacht wird. Während der letzteren bleibt die Temperatur konstant. Selbstverständlich darf, damit keine Zersetzung der Substanzen stattfindet, die Temperatur nie zu hoch gesteigert werden.

Dann muß darauf gesehen werden, daß sich nicht zuviel, noch auch zu wenig von dem zu untersuchenden Körper in der Glaskugel befindet; denn einesteils müssen die zum Vergleiche zu gebrauchenden Rauchglaskeile ausreichen, um noch das Maximum der Absorption gut feststellen zu können, daher darf dieses nicht zu stark sein. Ist die Absorption aber durchweg nur gering, so sind die Messungen außerordentlich schwierig und wegen der zu geringen photometrischen Unterschiede im Spektrum auch ungenau. Es sind deshalb unter einer größeren Anzahl Glaskugeln zu den endgültigen Messungen diejenigen

ausgesucht worden, die gerade die geeignete Menge Substanz enthielten. Einzelne Messungen wurden mehrfach ausgeführt; die Ergebnisse stimmen hierbei sehr gut miteinander überein.

Aus der Durchlässigkeit **d** und der Dicke **l** der durchstrahlten Schicht, die jeweils 4,5 cm betrug, ergibt sich sodann $\varkappa'$ durch die bekannte Beziehung:

$$d = e^{-\frac{4\pi\varkappa' \cdot l}{\lambda}}.$$

§ 10

Dampfdichtebestimmung.

Zur Berechnung von p . e/m für die Dämpfe ist notwendig, die Dichte des Dampfes bei der betreffenden Temperatur und Druck, bei denen die Messungen vorgenommen wurden, zu kennen; ebenso ist es wünschenswert, angeben zu können, bei welcher Dampfdichte die Werte $\varkappa'$ ermittelt wurden.

Da während der Messung jeweils der Körper vollständig verdampft ist, so ist hier als Dichtigkeit des Farbstoffdampfes für die betr. Temperatur und Druck einfach zu setzen:

$$= \frac{\text{Gewicht der Substanz}}{\text{Volumen der Glaskugel}}.$$

Das Volumen der Glaskugel läßt sich hierfür hinreichend genau bestimmen nach der Methode der Wasserverdrängung.

Bei der Bestimmung des Gewichtes der Substanz, die zum Verdampfen gebracht wird, handelt es sich um Mengen von 1 mgr und weniger. Ich habe hierzu eine Mikrowage nach Nernst-Riesenfeld angefertigt: Wagschale wie Gewichte werden beidemal an denselben Wagebalken gehängt, und die Ausschläge an einer Skala mit dem Fernrohr abgelesen. Die Gewichte habe ich hergestellt aus gleichmäßigem, dünnstem Platindraht[1] und gegenseitig miteinander verglichen. Die Ausschläge an der Skala sind:

[1] 1 m Draht wiegt 10 mgr.

bei	2	mgr	119 Skalenteile
	1	„	60 „
	0,5	„	30 „
	0,2	„	12 „
	0,1	„	6 „

Für die in Betracht kommenden Mengen zeigt also die Wage durchaus genügende Proportionalität der Ausschläge mit den Gewichten. Der Hauptvorzug der Wage besteht darin, daß sie von der ersten bis zur letzten Messung vollständig konstanten Nullpunkt anzeigt. Beide Bedingungen wurden vor und nach jeder Wägung nachgeprüft:

Beispiel: Indigo-rot

bei	0,2 mgr		Ausschlag: 12	Skalenteile
„	0,1 „		„ 6	„
„	Farbstoffmenge x		„ 10	„

Also: $12 : 10 = 0{,}2 : x$

$$x = 0{,}167 \text{ mgr.}$$

Mengen von über 1 mgr Gewicht wurden in mehrere Teile geteilt. Die Gewichtsbestimmung geschah nach der photometr. Messung. Der Farbstoff wird durch geschicktes Erhitzen der Glaskugel an einer kleinen Stelle der letzteren niedergeschlagen, darauf die Kugel vorsichtig zerschlagen und der Farbstoff vom Glase weggeschabt und in die Wagschale gebracht.

§ 11.

Ergebnisse der Messungen und Beobachtungen.

Unter den nachfolgend genannten Substanzen konnte eine genügende Anzahl quantitativ untersucht werden. Von einer größeren Zahl sind nur die qualitativen Beobachtungen mitgeteilt, da es aus verschiedenen Gründen oft nicht möglich war, Messungen anzustellen.

Folgende Substanzen wurden untersucht:

I. Farbstoffe und gefärbte Körper:

Indigo-blau, Indigo-rot, Alizarin, Dianilido-anthrachinon, Ditoluido-anthrachinon, Di-p-toluido-anthrachinon, Nitrosodimethylanilin, Jodeosin, Purpurin, Cyanin.

II. Anorganische Verbindungen und Elemente.

Eisenchlorid, Nickelchlorid, Stanum jodatum, Arsentrijodid, Jod-trichlorid, Schwefel, Selen, Jod, Brom. Arsen, Zink, Kadmium, Blei, Thallium, Quecksilber.

Ursprünglich ging ich von der Ansicht aus, daß die kontinuierliche selektive Absorption, die ich an diesen Dämpfen beobachtete, eine infolge größerer Dichte gedämpfte Bandenabsorption sei. Ich machte daher alle qualitativen Untersuchungen auch bei geringster Dampfdichte und benützte der stärkeren Auflösung wegen hierbei im Spektrographen statt Prismenzerlegung ein sehr gutes Rowlandsches Gitter, dessen Spektren II. und III. Ordnung jeweils die kontinuierliche selektive Absorption noch verhältnismäßig stark hervortreten ließen. Die quantitativen Messungen der Stärke dieser Absorption wurden indessen bei Prismenzerlegung angestellt. Ihre Ergebnisse sind im folgenden mitgeteilt:

Indigo-blau.[1]

(Absolut reines Produkt aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik.)

Der Dampf ist rötlich; die Absorption nimmt von Rot her stark zu und fällt dann langsam gegen Violett hin ab. Das Maximum liegt bei $\lambda = 546\ \mu\mu$.

Messungstemperatur = 320°.

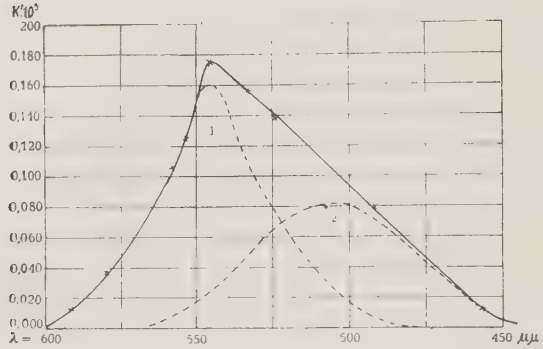
Dichte = 0,00000152.

$\lambda\mu\mu$	$\varkappa' \cdot 10^{-6}$
592	0,13
580	0,37
558	1,06
554	1,24
546	1,76
533	1,56
522	1,39
509	1,02
488	0,33

Die Kurve zeigt auf der Seite kleinerer Wellenlängen einen unsymmetrischen Verlauf. Dieser ist wohl bedingt durch das Heranrücken eines neuen Absorptionsgebietes aus dem Ultraviolett.[2] Ich habe daher die beobachtete Kurve in ihre zwei Teile **1** und **2** zerlegt.

[1] Absorptionsmessungen an der festen Substanz siehe pag. 34 dieser Arbeit.

[2] Siehe hierüber noch pag. 55.



Absorptionscoeffiz. $\varkappa'$ von Indigo-blau (Dampf).

beobachtete Gesamtabsorptionskurve,
– – – Kurven der beiden Absorptionsgebiete,
1. liegt in festem Zustand im Rotgelb.
2. „ „ „ „ „ Ultraviolett.

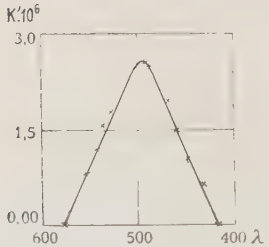
Indigo-rot.

(Bad. Anilin- und Sodafabrik.)

Indigo-rot zeigt kontinuierliche selektive Absorption von grün-violett. Maximum bei $\lambda = 492\,\mu\mu$.

Messungstemperatur = 305°.

Dichte = 0,00000315.



Absorptionscoeffiz. $\varkappa'$ von Indigo-rot (Dampf).

$\lambda\mu\mu$	$\varkappa'$	λ	$\varkappa'$
576	0,00	488	$2{,}50 \cdot 10^{-6}$
553	$0{,}73 \cdot 10^{-6}$	469	1,94 „
540	1,21 „	461	1,52
536	1,47 „	448	1,01
527	1,79	431	0,66
492	2,55	415	0,00

Beachtenswert ist die Einheitlichkeit des Absorptionsstreifens.

Alizarin.

(Bad. Anilin- und Sodafabrik.)

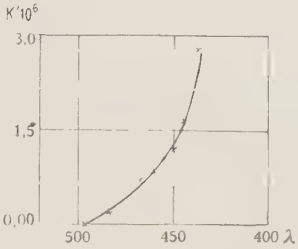
Der Dampf ist von gelber Farbe und zeigt daher kontinuierliche Absorption des Blau-Violett. Entgegen

den Angaben von Gernez[1] konnte ich keinerlei Linienabsorption im Spektrum feststellen, weder mit Prismenzerlegung noch mit Rowlandschem Gitter bei großer und ganz geringer Dichte. Die Absorption nimmt gegen Violett hin stark zu; ein Maximum konnte — wie auch im festen Zustand — nicht mehr festgestellt werden.

Temperatur = 350°.

Dichte des Dampfes = 0,0000105.

λ	$\varkappa'$
484	$0{,}20 \cdot 10^{-6}$
468	0,70 „
461	0,86 „
456	1,03
450	1,20
445	1,64
438	2,78



Absorptionscoeffiz. $\varkappa'$ von Alizarin (Dampf).

1,5 Dianilido-anthrachinon.[2]

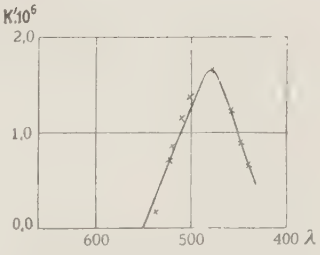
(Von Herrn Prof. Gattermann.)

Der Dampf ist gelblich; die kontinuierliche Absorption des Blau hat ihr Maximum bei $\lambda = 482\ \mu\mu$.

Temperatur = 340°.

Dichte = 0,00000261.

$\lambda\mu\mu$	$\varkappa'$
531	$0{,}32 \cdot 10^{-6}$
522	0,45 „
511	1,00
493	1,41
482	1,54
475	1,46
467	1,26
450	0,77
436	0,58 „



Absorptionscoeffiz. $\varkappa'$ von Dianilido-anthr. (Dampf).

Beachtenswert ist auch hier die Einheitlichkeit des Absorptionsgebietes.

[1] C. R. **74.** pag. 1192.

[2] ist auch in festem Zustand untersucht worden; siehe pag. 34.

1,4 Ditoluido-8-oxy-anthrachinon.

(Von Herrn Prof. Gattermann.)

Leider war während der Messung die Glaskugel gesprungen, so daß keine Zahlenwerte angegeben werden können. Bei ca 350° zeigt der bläuliche Dampf kontinuierliche selektive Absorption des Gelb-Orange.

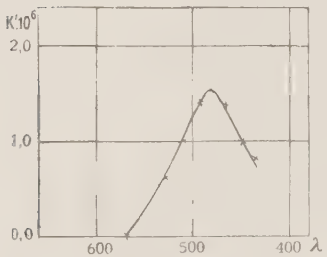
1,5 Di-p-toluido-anthrachinon.

(Von Herrn Prof. Gattermann.)

Der gelbe Dampf zeigt, wie Dianilido-anthr., ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 482\ \mu\mu$ und kontinuierliche Absorption von Blaugrün bis Violett.

Temperatur = 370°.

Dichte = 0,00000386.



Absorptionscoeffizient $\varkappa'$ Di-p-toluido-anthrachinon (Dampf).

$\lambda\mu\mu$	$\varkappa'$
537	$0{,}17 \cdot 10^{-6}$
523	0,71 „
519	0,85 „
510	1,15
502	1,37
480	1,66
459	1,23
448	0,90
440	0,66

Auch hier ein einheitliches Absorptionsgebiet.

An Nitrosodimethylanilin konnte ich im sichtbaren Spektrum keinerlei Absorption wahrnehmen.

Jodeosin und Cyanin zersetzen sich beim Erhitzen zu schnell.

Purpurin

zeigt, auf ca 230° erhitzt, außer der kontinuierlichen selektiven Absorption des Blau-Violett noch eine schmale einzelne Bande im Blau-grün — wie solche ähnlich auch im Joddampfspektrum zu finden sind —, die sich auf keine Weise in Linien auflösen läßt; wird es zu hoch erhitzt, so daß es sich z. T. zersetzt hat, so bleibt wohl die kontinuierliche Absorption bestehen, während die Einzelbande nicht mehr zu beobachten ist.

Auch eine Anzahl untersuchter anorganischer Substanzen zeigen wie die bisher genannten Körper kontinuierliche selektive Absorption:

Eisenchlorid: Der gelb-rote Dampf absorbiert bei ca 250° alles Blau und Violett.

Nickelchlorid: Den blauen Teil des Spektrums.

Stanum jodatum: gibt einen gelb-orangefarbenen Dampf mit kontinuierlicher Absorption des violetten Endes bei ca 250°.

Schwefel

war schon Gegenstand eingehender Untersuchungen bei Gernez[1] und Friedrichs[2]. Auch Salet[3] gibt einige rohe Messungen an. Das Resultat dieser und meiner Untersuchungen ist kurz folgendes:

Bei niederer Temperatur zeigt der Schwefeldampf kontinuierliche selektive Absorption von Violett bis Grün und Rot. Bei weiterem Erhitzen verschwindet diese Absorption wieder allmählich und an ihre Stelle treten nach Rot hin abschattierte Banden vom Violett bis Grün auf. Das geschieht bei meinen Untersuchungen im Vakuum schon bei ca 370° (Dampfdichte = 0,000067; Vakuum = ca $^1/_{1000}$ mm). Andere geben hierfür 700° an. Auch diese Bandenabsorption wird mit steigender Temperatur wieder schwächer. Es ist bis jetzt indessen noch nicht gelungen, den Punkt festzustellen, wann sie wirklich vollständig wieder verschwinden. Friedrichs Untersuchungen zielten besonders hierauf ab. Auch ich konnte mit den mir zur Verfügung stehenden Mitteln, trotz der größeren Aussicht infolge der geringen Dichte, ein völliges Verschwinden der Bandenabsorption nicht erreichen.

Da sich hier die Absorption quantitativ und qualitativ mit der Temperatur ändert, so geht es natürlich nicht an, vollständige Messungen durchzuführen. Ich habe dennoch einige Werte von $\varkappa'$ ermittelt; sie sind von ähnlicher Größe wie bei den andern Substanzen.

[1] loc. cit. [2] Bonn. Diss. 1905.

[3] C. R. **73.** pag. 559. 1871.

$\lambda\mu\mu$	$\varkappa'$
609	0,00
551	$0{,}31 \cdot 10^{-6}$
501	0,61 „
458	0,74 „
436	0,93 „

Temperatur = 440°.
Dichte = 0,000067.

Jenseits von $\lambda = 436\ \mu\mu$ nimmt die Absorption noch stark zu.

Selen.[1]

Ein ganz analoges Verhalten wie Schwefel zeigt auch der Selendampf. Gernez[2] teilt mit, daß der Dampf unter 700° kontinuierlich alles außer Rot absorbiert, höher erhitzt aber Banden zeigt. Mit meinem Ofen konnte ich diesen letzteren Zustand nicht mehr erreichen und beobachtete bloß die von dem rötlichen Dampf hervorgerufene kontinuierliche Absorption des Violet.

$\lambda\mu\mu$	$\varkappa'$
581	0,00
526	$0{,}80 \cdot 10^{-6}$
511	0,93
452	1,41
434	1,48

Temperatur = 440°.
Dichte = 0,000109.

Die Beobachtungen sind z. T. etwas unsicher. Zur Ergänzung und Kontrolle wurden noch folgende Dämpfe untersucht:

Arsentrijodid zeigt bei 320° neben der schwachen kontinuierlich selektiven Absorption sofort das Bandenspektrum, das sich mit dem Gitter in Linien auflösen ließ.

Didymchlorid ließ sich nicht verdampfen.

Jodtrichlorid: Dieser Dampf zeigt ein ähnliches Spektrum wie das von Roscoe und Thorpe[3] untersuchte Jodmonochlorid. Der Dampf zeigt schon bei 60° neben der kontinuierlichen Absorption im Blauviolett, die mit steigender Temperatur etwas nach größeren Wellenlängen rückt, ein Bandenspektrum, das in Linien auflösbar und von dem des Jod verschieden ist. In einer Kugel mit wenig Jodtrichlorid ist wohl die kontinuierliche Absorption, nicht aber die Bandenabsorption wahrzunehmen. Die

[1] cf. Kaysers Handbuch der Spektroskopie III. p. 335.
[2] C. R. **74.** pag. 803 und 1190.
[3] Siehe H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie Bd. 3.

Bandenabsorption schließt sich hier wie bei andern Substanzen an das Gebiet der kontinuierlichen selektiven Absorption nach größeren Wellenlängen hin an. Aus diesen und andern Beobachtungen scheint auch zu folgen, daß eine Bandenabsorption ohne benachbarte gleichzeitige kontinuierliche Absorption nicht existieren kann, wohl aber umgekehrt.

Metalldämpfe: Hierbei wurden die Glaskugeln unter starkem Erhitzen möglichst hoch vor dem Abschmelzen evakuiert, so daß Gasreste nicht mehr stören konnten. Dämpfe (von den Alkalien abgesehen) von leicht verdampfbaren Metallen sind früher von Liveing und Dewar untersucht worden; meine Ergebnisse stimmen zum Teil mit ihren überein.

Ich erhitzte bis etwa 500°, eine Temperatur, bei der die Dämpfe sicher nicht merklich ionisiert waren. Die Hartglaskugeln hatten einen Durchmesser von 4—5 cm; sie wurden von den Dämpfen nicht merklich angegriffen.

Es wurden chemisch reine von F. Kahlbaum bezogene und seinerzeit auf ihre magnetischen Eigenschaften geprüfte[1] Metalle untersucht:

Arsenmetall, Zink, Kadmium, Blei, Thallium, ferner Quecksilber. Alle waren zum Teil verdampft, bei Arsen in einer Kugel von ca 30 ccm das ganze, etwa 10 mg. Keiner der Dämpfe zeigte irgendwelche kontinuierliche oder Banden-Absorption, was mir sehr beachtenswert scheint; sie besitzen also keine selektive Eigenabsorption im sichtbaren Gebiet im elektrisch neutralen Zustand. Bezüglich Arsen[2] haben Le Roux, Lockyer und Roberts, S. W. Strutt andere Resultate erhalten. Kadmiumdampf ist nach R. W. Wood grün. Zinkdampf ist nach Faraday grünblau, nach Lockyer gelb. Bleidampf ist nach Dudley blau, nach Lockyer und Roberts absorbiert er dagegen beide Enden des Spektrums. Thalliumdämpfe zeigen Linienabsorption nach Liveing und Dewar. Quecksilber ist

[1] Ann. d. Phys. **66.** p. 698. 1898.

[2] Bezüglich Literatur vergl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie Bd. **3.** p. 319 ff. 1905. Leipzig.

nach Le Roux bläulich, nach Strutt besitzt es einen sehr kleinen Absorptionscoeffizienten, nach J. J. Thomson ist dieser Dampf farblos.

Der Unterschied zwischen diesen und meinen Untersuchungen ist vielleicht auf zwei Ursachen zurückzuführen:

1. Die Temperatur war bei meinen Beobachtungen relativ niedrig; die Dämpfe waren also jedenfalls noch nicht ionisiert, sondern im Normalzustand; daher fehlte die Linienabsorption.

2. Aus den Glaskugeln waren alle Gasreste sorgfältig vor dem Abschmelzen entfernt worden. —

Bei Blei und namentlich bei Thallium ist anderseits die Dampfspannung bei 500° äußerst gering und daher auch die Dichte. Bei diesen Substanzen hätte ich ein Absorptionsspektrum nur sehen können, wenn es sehr intensiv wäre.

Dagegen ist die Dampfspannung bei Kadmium für 500° nach Barus ca 20 mm; bei Zink ist sie etwa 1 mm; bei Arsen war bei 500° alles verdampft, die Dampfspannung berechnete sich zu etwa 10 mm. Sie ist also, wie die Vergleichung mit den Farbstoffen ergibt, deren Dampfdruck bei 350° bisweilen weniger als 1 mm betrug, weitaus genügend, um selektive Eigenabsorption, wenn solche vorhanden wäre, stark zu zeigen.

Daß ich keine Banden fand, mag zum Teil darin begründet sein, daß keine fremden Gase zugegen waren, also jede chemische Dissoziation ausgeschlossen war. Mit Ausnahme von Arsen sind auch die Dämpfe wohl sicher einatomig gewesen. Arsen war aus Arsenmetall verdampft und daher vielleicht auch einatomig.

§ 12.

Dissoziation und Bandenspektrum.

Wie oben erwähnt, habe ich alle diese Beobachtungen mit Prismenzerlegung wie auch unter Verwendung eines Rowlandschen Plangitters angestellt, um zu sehen, ob die selektive kontinuierliche Absorption sich bei variabler

Dichte in Banden oder Linien auflösen läßt. Das war aber nur für reversibel dissoziierende Substanzen wie Jod, Brom, Arsentrijodid, Jodtrichlorid der Fall. Für die andern gefärbten Dämpfe kann ich zuverlässig behaupten, daß irgendeine diskontinuierliche Banden- oder Linienabsorption im Sichtbaren vollkommen fehlt. Dies Ergebnis scheint mir sehr wichtig.[1] Ich gebe daher im folgenden eine kurze Zusammenstellung der Substanzen, die in Dampfform unter 500° im sichtbaren Spektrum kontin. selekt. Absorption, und derjenigen, die auch Bandenabsorption zeigen. Es ist jeweils bemerkt, ob bekannt ist, daß reversible chemische Dissoziation bei dieser oder höherer Temperatur erfolgt. Ich stütze mich hierbei auf Beobachtungen von Käbitz, Friedrichs, Salet, Gernez[2] und meine eigenen:

Selekt. kont. Absorption	Chem. Dissoz.
Indigorot . .	nein
Indigoblau . .	„
Alizarin . . .	„
Anthrachinone	„
Eisenchlorid .	„
Chromchlorid .	„
Zinnjodid . .	„
Nickelchlorid .	„

Bandenabsorption	Chem. Dissoz.
Jod	ja
Brom	„
Chlor	„
Schwefel	„
Selen	„
Jodtrichlorid . . .	„
Chromoxychlorid .	„
Selenchlorür . . .	?
Arsentrijodid . . .	?
Selenige Säure . .	?
Tellurdichlorid . .	ja
Tellurdibromid . .	„
Mangansuperchlorid	„
Chlordioxyd . . .	„
Chlormonoxyd . .	„
Stickstoffdioxyd . .	„

[1] Vergl. Phys. Z. XI. 1910. p. 568. Bandenspektrum und chem. Dissoziation v. J. Koenigsberger u. K. Küpferer.

[2] Vergl. H. Kayser, Hdbuch d. Spektroskopie. 4. 5.

Soweit Dämpfe nicht dissoziieren, zeigen sie nur kontin. Absorption im sichtbaren Gebiet. Ich glaube daher die Ansicht aussprechen zu dürfen, daß Gase und Dämpfe im Normalzustand kontinuierliche Absorption und somit auch Emission zeigen.

Wo reversible chemische Dissoziation stattfindet, muß sich neben der obengenannten normalen kontin. Absorption noch ein diskontinuierliches in Linien auflösbares Bandenspektrum zeigen.

Bei hoher Temperatur geben auch die zweiatomigen Gase Bandenspektra im sichtbaren Gebiet, die vermutlich ein Zeichen der Dissoziation sind, wie z. B. für Stickstoff durch die Untersuchungen von E. Warburg und von J. W. Strutt über das Nachleuchten höchst wahrscheinlich gemacht wurde. Also ist der Schluß wohl nicht zu kühn, daß die Substanzen, bei denen wie Benzol, Ammoniak usw. im Ultraviolett ein Bandenspektrum vorhanden ist, eine im Innern des Moleküls erfolgende reversible Dissoziation erfahren, die sich entweder nach außen chemisch nicht geltend macht, oder die vielleicht momentan zurückgeht, wobei sich wieder die stabile Verbindung bildet.

Das Bandenspektrum erstreckt sich meist nach größeren Wellenlängen vom Gebiet der selektiven Absorption an und beruht auf Lösung derjenigen Bindung, deren schwingungsfähiges Elektron die selektive Absorption an dieser Stelle des Spektrums bedingt. Diese Ansicht hat zunächst nichts mit der Atomdissoziation von Lockyer zu tun, die sich auf Linienspektra bezieht.

§ 13.

Dämpfungskonstante g' und $p \cdot e/m$ bei Dämpfen.

Die Beobachtungen an den Dämpfen wurden bei den verschiedensten Dampfdrucken angestellt. Die Versuche erstreckten sich von 10 mm bis zu 0,0001 mm Dampfdruck. Die kontin. Absorption bleibt aber über ein gleich großes Gebiet verbreitet wie im festen Zustand; die Dichte beträgt dann aber nur etwa den $^1/_{10000}$ Teil. Somit müßten also

nach der Theorie von Lorentz auch die Molekülstöße und daher die Dämpfung etwa $^1/_{10000}$ betragen, während sie in Wirklichkeit, wie die nachfolgenden Tabellen für g′ zeigen, nahezu konstant bleiben. Die Dämpfung der Elektronenschwingungen ist also unabhängig von der Dichte oder den Zusammenstößen und muß daher lediglich als eine innermolekulare Erscheinung angesehen werden.

Nach den in § 3 des I. Teiles gegebenen Formeln ergeben sich aus meinen Messungen folgende Werte:

1,5 Dianilido-anthrachinon:[1]

$\lambda\,\mu\mu$	$\varkappa' \cdot 10^{+6}$	$g \cdot 10^{+7}$	$g' \cdot 10^{+5}$
531	0,32	3,0	0,45
522	0,45	3,0	0,47
511	1,00	4,5	0,71
493	1,41	4,1	0,64
475	1,46	4,4	0,69
467	1,26	4,5	0,71
450	0,77	4,5	0,71

Also:

$$p \cdot \frac{e}{m} = \frac{\pi \cdot 390 \cdot 4{,}0 \cdot 10^{-7}}{9660 \cdot 2{,}61 \cdot 10^{-6} \cdot (482)^2 \cdot 10^{-14}} = 0{,}84 \cdot 10^{+7}.$$

Die kleineren Werte von g für größere Wellenlängen würden ein etwas kleineres $p \cdot e/m = 0{,}69 \cdot 10^{+7}$ geben, was wahrscheinlich richtiger ist. Der Unterschied bei den kürzeren Wellenlängen beruht wohl auf dem Herannahen eines Absorptionsgebietes im Ultraviolett im Dampf, der ja bei höherer Temperatur als der feste Farbstoff untersucht wurde.

	fest[2]	Dampf
g′	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$0{,}61 \cdot 10^{-5}$
$p \cdot e/m$	$0{,}58 \cdot 10^{+7}$	$0{,}69 \cdot 10^{+7}$

g′, auf gleiche Temperatur bezogen, ist etwa $^1/_3$ von dem im festen Zustand. Wären Zusammenstöße die Ursache der Dämpfung, so hätte es dagegen 10^6mal kleiner sein müssen.

[1] Siehe die Daten p. 43. [2] Siehe pag. 35 u. 36.

1,5 Di-p-toluido-anthrachinondampf:

(M = 418)

$\lambda\,\mu\mu$	$g \cdot 10^{+7}$	$g' \cdot 10^{+5}$
519	4,7	
510	5,1	
502	5,2	0,75
459	6,0	
448	5,8	
440	5,3	0,77

Der Mittelwert von $g = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ gibt:

$$p \cdot \frac{e}{m} = 0{,}79 \cdot 10^{+7}.$$

Wahrscheinlich ist auch hier wegen der schon etwas überschattenden Wirkung der Absorptionsgebiete des Ultraviolett $g = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ und $p \cdot e/m = 0{,}60 \cdot 10^{+7}$ der wahre Wert.

Auch für diesen Dampf hat also p . e/m den halben normalen Wert.

g′ ist von der Größenordnung wie bei festen Körpern: $g' = 0{,}76 \cdot 10^{-5}$, also auch hier auf innermolekulare Stöße zurückzuführen.

Indigo-rot-Dampf.

(M = 262)

$\lambda\mu\mu$	$g \cdot 10^{+7}$	$g' \cdot 10^{+5}$
540	8,3	0,80
536	9,3	0,89
527	9,6	0,93
488	8,3	0,80
469	9,8	0,94
461	8,8	0,84
431	8,7	0,84

Diese Substanz hat eine ganz einheitliche Absorption, wie die gleichmäßige Verteilung der g- und g′-Werte zeigt; $p \cdot e/m = 1{,}01 \cdot 10^{+7}$. Dies ist innerhalb der ja nicht unbeträchtlichen Fehlergrenzen etwa der normale optische Wert

von p · e/m. Die chemische Formel (M = 262) stimmt also zu der optischen Beobachtung. $g' = 0{,}86 \cdot 10^{-5}$ hat wieder dieselbe Größenordnung wie bei den andern Dämpfen.

Indigo-blau-Dampf.

Die Absorptionskurve besteht bei der Temperatur von 320° aus zwei Teilen (vergl. Figur pag. 42), der Dampf demgemäß wahrscheinlich aus zwei Molekülarten.

Legt man die Gesamtkurve der Berechnung zugrunde, so ergeben sich:

	fest [1]	Dampf
g′	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	$0{,}24 \cdot 10^{-5}$
p · e/m	$0{,}28 \cdot 10^{+7}$	$0{,}28 \cdot 10^{+7}$

Bei der Zerlegung in zwei Teilkurven (1. und 2.) ist nun immerhin eine geringe Willkür möglich; doch ist der Spielraum für g und g′ nicht groß; er beträgt etwa 10 Proz. Dann ergäben sich folgende Werte:

Dampf:	g′	p . e/m
1. Teilkurve	$0{,}32 \cdot 10^{-5}$	$0{,}28 \cdot 10^{+7}$
2. „	$0{,}49 \cdot 10^{-5}$	$0{,}32 \cdot 10^{+7}$

Für beide ist das Molekulargewicht M = 262 angenommen, da ich hierüber nicht näheren Bescheid weiß.

Ob nun für beide Moleküle zusammen $p \cdot e/m = 0{,}60 \cdot 10^{+7}$ angenommen werden darf, was etwa dem halben normalen Wert entsprechen würde, oder ob für p · e/m (fest und Dampf) $= 0{,}28 \cdot 10^{+7}$ zu nehmen ist, wobei dann p = $^1/_6$ oder $^1/_4$ oder gar = 1 gesetzt werden muß, ist eine chemische Frage, die bei dem z. Z. vorliegenden geringen Beobachtungsmaterial nicht entschieden werden kann. Daß e/m einem negativen Elektron entspricht, ist wohl unzweifelhaft.

Die Dämpfungskonstanten g′ für den festen und dampfförmigen Zustand sind voneinander ziemlich verschieden, jedoch von gleicher Größenordnung. Wäre die Dämpfung durch Molekülstöße verursacht, so müßte aber g′ (Dampf)

[1] Siehe pag. 35 u. 36.

mehr als 1000 mal kleiner sein als g' (fest); sie ist daher wohl auf innermolekulare kinetische Vorgänge zurückzuführen. Es ist nun wahrscheinlich, daß der gasförmige Zustand doch eine geringe Lockerung des innermolekularen Verbandes herbeiführt und damit die Dämpfung etwas schwächt, was den Ergebnissen für g' (fest-dampfförmig) bei Dianilido-anthrachinon und Indigo-blau entsprechen würde.

Zur Ergänzung gebe ich noch eine kurze Zusammenstellung der Dämpfungskonstanten g' einiger Substanzen[1]:

Eisenglanz (fest)	$g' = 0{,}60 \cdot 10^{-5}$
Jodeosin „	0,65 „
Fuchsin „	0,49 „
Antimonglanz (fest)	0,18 „
Indigoblau „	2,10 „
Dianilido-anthr. „	1,20 „
Chromalaun „	0,62 „
„ Lösung	1,04 „
Chromchlorid (fest)	0,48 „
Kupfersulfat „	1,64 „
„ Lösung	0,89 „
Indigoblau-Dampf	0,24 „
Dip-toluido-anthr.-Dampf	0,76 „
Indigorot-Dampf	0,84 „
Dianilido-anthr.-Dampf	$0{,}61 \cdot 10^{-5}$.

g' bleibt also für alle diese Körper in der Größenordnung $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$. Dampfförmige Substanzen machen hierin keinerlei Ausnahme gegenüber festen Körpern. Das weist wohl auf dieselbe Ursache der Dämpfung in allen Molekülen hin.

§ 14.

Über einheitliche und komplexe selektive Absorption.

Bei der Untersuchung der selektiven Absorption findet man vielfach Absorptionsgebiete, deren Verlauf mehr oder

[1] Vergl. K. Kilchling, Diss. Freiburg i. B. 1910 und E. von Bahr und J. Koenigsberger, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. Abhandlg **26.** 1911.

minder weit der Theorie genügt, so z. B. Jodeosin[1] und von den hier untersuchten Substanzen: Dianilido-anthrachinon (fest), Indigoblau (fest), Indigorot (Dampf), Di-p.-toluido-anthrachinon (Dampf) und einigermaßen noch Dianilido-anthrachinon (Dampf). Natürlich kann dies nicht unendlich weit im Spektrum gelten; im Ultraviolett und Ultrarot liegen andere Absorptionsgebiete, und diese müssen ihren Einfluß geltend machen. Wenn diese nahe gelegen sind, so bewirken sie den unsymmetrischen Verlauf der Absorptionskurve, wie z. B. bei Indigoblau-Dampf. In diesem Falle muß man dann die Zerlegung in zwei, unter Umständen in drei theoret. Kurven vornehmen. Wenn dann die Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung noch nicht vollkommen ist, so wird das meist wohl Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sein; die Überlagerung von mehr als zwei oder drei Kurven ist sicher selten. Nur in einzelnen Fällen, so bei Cyanin, Fuchsin[2] liegt die Ursache in einer komplexen, chemischen Zusammensetzung; namentlich war das früher der Fall.

Bei festen Farbstoffen ist aber noch ein anderer Umstand zu berücksichtigen. Die feste Schicht ist in vielen, vielleicht in allen Fällen nicht amorph, sondern mikrokristallinisch. Die Kristalle sind, wenn nicht gerade ein Farbstoff mit großer Kristallisationskraft wie Methylenblau[3] vorliegt, ungeordnet und zeigen daher keine Doppelbrechung usw. Trotzdem wird in einer solchen Schicht der Di- oder Trichroismus, je nach der Symmetrie den zwei oder drei Hauptabsorptionsrichtungen entsprechend, sich geltend machen. Man wird daher im allgemeinsten Fall drei Absorptionsgebiete, jedes mit $^1/_3$ seiner Intensität, finden können. Je kleiner die Kristalliten, um so mehr findet eine Verschmelzung der Absorptionsgebiete statt. Wenn ihre Dimensionen erheblich kleiner als die Lichtwellenlänge sind, erhält man den kontinuierlichen Übergang zum Mittelwerte der drei Absorptionen.

[1] Ann. d. Phys. **32.** p. 867. 1910. J. Koenigsberger u. K. Kilchling.
[2] Ann. d. Phys. **28.** p. 900 u. 915. 1909. J. Koenigsberger u. K. Kilchling.
[3] Ann. d. Phys. **28.** p. 898. 1909. J. Koenigsberger u. K. Kilchling

§ 15.

Zusammenfassung.

1. Es ist eine neue Methode angegeben zur Berechnung der Zahl schwingender Teile für Dämpfe, Lösungen, leuchtende Gase, für die das von J. Koenigsberger und K. Kilchling angegebene Verfahren versagt, wenn $\varkappa'_{max} < 0{,}01$ ist. Die Größe der Dämpfungskonstante g' kann dann ohne weiteres ermittelt werden.

2. Von drei Substanzen in festem Zustand: Indigoblau, Dianilido-anthrachinon und Alizarin sind exakte Messungen des Absorptionskoeffizienten $\varkappa'$ wiedergegeben. Diese Farbstoffe besitzen zum Teil einfache Gebiete selektiver Absorption. Wahrscheinlich entspricht ihr $p \cdot (e/m)$ der Schwingung von einem Elektron pro ein bez. zwei Molekülen, wobei e/m scheinbar wieder einen kleineren Wert besitzt als aus den Beobachtungen an Kathodenstrahlen sich ergibt, nämlich etwa $1 \cdot 10^{+7}$ EM.

3. Die Dämpfe der im festen Zustande untersuchten Farbstoffe besitzen nahezu dasselbe $p \cdot e/m$ und nahezu dieselbe Dämpfung der Eigenschwingung. Die Dämpfung ist daher ein innermolekularer Vorgang. Andernfalls hätte sie nach der Theorie von Lorentz infolge Anwendung außerordentlich geringer Dampfdichten 10000 mal kleiner sein müssen. Da sie angenähert mit $\sqrt{T}$ zunimmt, so hängt sie wohl mit der kinetischen Energie zusammen, welche die einzelnen Teile des Moleküls aufnehmen. Die Erklärung der Dämpfung, als durch Molekülstöße hervorgerufen ist nicht mehr haltbar. Es muß daher in der Lorentzschen Dispersionshauptgleichung dem Faktor $C = 2/\tau_1$, der auf der Annahme der Molekülstöße beruht, eine andere Form gegeben werden.

4. Die von mir untersuchten Dämpfe von Verbindungen und Elementen (Metalle und Isolatoren) zeigen, soweit sie nicht dissoziieren, nur kontinuierliche Absorption im sichtbaren Gebiet. Ich glaube daher, daß Gase und Dämpfe im Normalzustand kontinuierliche Absorption und Emission zeigen.

In einer Tabelle sind die Dämpfe mit kontinuierlicher und die mit Bandenabsorption im sichtbaren Spektrum zusammengestellt und ihr chemisches Verhalten hinsichtlich reversibler Dissoziation, soweit bekannt, angegeben. Danach entspricht wohl Absorption (und Emission) des Bandenspektrums einem Momentanzustand bei der Auflösung des Moleküls in zwei elektrisch neutrale Teile.

Die vorliegende Arbeit wurde im Mathemat.-physikal. Institut der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Koenigsberger, auf dessen Anregung hin ich die Arbeit unternahm, für die Bereitwilligkeit, mit der er mir jederzeit zur Seite stand und für das lebhafte Interesse, das er am Fortschritt der Untersuchung nahm, den herzlichsten Dank auszusprechen.